



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

**REDUÇÃO DE INCRUSTAÇÃO PROTEÍCA EM MEBRANAS
DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLI(ÉTERSULFONA) POR
DEPOSIÇÃO DE DOPAMINA E POLIETILENOIMINA.**

INGRID RAMALHO MARQUES

**Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio
Coorientadora: Prof^ª. Dra. Cristiane da Costa Bresolin**

**FLORIANÓPOLIS - SC
2017**

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

INGRID RAMALHO MARQUES

**REDUÇÃO DE INCRUSTAÇÃO PROTEÍCA EM MEMBRANAS
DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLI(ÉTERSULFONA) POR
DEPOSIÇÃO DE DOPAMINA E POLIETILENOÍMINA.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Cristiane da Costa Bresolin

**FLORIANÓPOLIS - SC
2017**

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

Marques, Ingrid Ramalho

Redução de Incrustação Proteica em Mebranas de Ultrafiltração de poli(étersulfona) por Deposição de Dopamina e Polietilenoimina / Ingrid Ramalho Marques ; orientador, Marco Di Luccio ; coorientadora, Cristiane da Costa Bresolin – Florianópolis, SC, 2017.

112 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

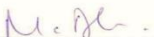
1. Engenharia de Alimentos. 2. *mussel-inspired* 3. dopamina. 4. Polietilenoimina. 5. anti-incrustante. I. Di Luccio, Marco, II. Bresolin, Cristiane da Costa. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

**“REDUÇÃO DE INCRUSTAÇÃO PROTEÍCA EM
MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DE
POLI(ÉTERSULFONA) POR DEPOSIÇÃO DE DOPAMINA E
POLIETILENOÍMINA”**

Por

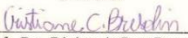
Ingrid Ramalho Marques

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Alimentos, área de Concentração de Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



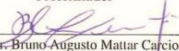
Prof. Dr. Marco Di Luccio

Orientador



Profa. Dra. Cristiane da Costa Bresolin

Coorientador



Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

Coordenador

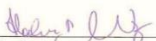
Banca Examinadora:




Prof. Dr. Marco Di Luccio



Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes
de Araújo



Profa. Dra. Ailéne Rodrigues
Monteiro Fritz



Dra. Jaqueline Oliveira de Moraes

Florianópolis, 10 de março de 2017.

Dedico esse trabalho as minhas mães, Terezinha e Lindalva (*in memoriam*), por serem minhas maiores incentivadoras e exemplos na vida.

AGRADECIMENTOS

Deus, obrigada por sempre me amparar e estar comigo. Nada foi fácil, mas teu suporte me fez seguir.

Aos meus orientadores, Marco e Cristiane, por todo o apoio ao longo dessa fase. Agradeço por cada palavra, incentivo e principalmente por confiarem em mim, para o desenvolvimento desse trabalho.

A todos da minha família que de longe, e mesmo sem entender o porquê escolhi ir pra tão longe de casa, sempre me apoiaram e torcem por mim. São os maiores incentivadores em todas as fases da minha vida, meu muito obrigada.

A minhas mães, que nunca mediram esforços para me dar uma boa educação, mas principalmente sempre me ensinaram a ter valores, que sempre devo lembrar que de onde venho porque as pessoas sorriem mesmo quando não há motivos, e é isso que vai me fortalecer quando parecer que tudo vai dar errado.

A Lara, Luisa e Alícia por me ensinarem a ser melhor.

A Narinha, Aline, Clarissa e Andreza, que em parte desses dois anos não dividiram apenas despesas, mas também dividiram expectativas, sonhos, decepções e desilusões, obrigada meninas.

Ao melhor lab do sul do mundo (LABSEM), serei eternamente grata pela vida de vocês em minha vida. Vocês fizeram dos meus dias mais leves. Em especial meu agradecimento a Gui, Lídia e Kátia que sempre estiveram dispostos a me ajudar e tirar minhas dúvidas.

A Will, Narinha, Dani, Milena, Talyta, Natalia por serem um pouco de casa aqui, por estarem dispostos a me escutar, aconselhar e a puxar minha orelha.

Narinha, obrigada por sempre me ajudar nas mais diversas situações. Agradeço sempre a Deus por ele ter nos dado a oportunidade de vivenciarmos tudo isso juntas.

Aos amigos da Paraíba, obrigada por serem tão compreensivos e por entender cada desculpa por não poder estar presente fisicamente, mas o meu coração nunca deixou de estar aí.

Aos amigos que fiz na Pós-graduação, obrigada por cada risada, farrá, conversa.

Aos colegas de mestrado, muito obrigada e boa sorte.

Ao LASIPO, LTBR, LCP, LCME, CERMAT e Central de Análises do EQA obrigada por todas as análises e equipamentos disponíveis para realização desse trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

A Capes, pela concessão da bolsa.

A todos que torcem por mim, obrigada.

Grata!

“Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu. É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu.”

Ana Vilela

RESUMO

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser aplicados na concentração e purificação de proteínas, sendo um método de baixo gasto energético. Porém, sua principal desvantagem é o rápido decaimento do fluxo do permeado causado pelo acúmulo do soluto na superfície e poros das membranas, chamada incrustação. Uma alternativa para minimizar as incrustações causadas pelas proteínas durante o processo de ultrafiltração se baseia na modificação da superfície da membrana, visando torna-la mais hidrofílica. Assim, neste trabalho propõe-se a modificar a propriedade anti-incrustante de uma membrana de poli(éter sulfona) (PES), baseado no método *musel-inspired*. Este método utiliza a dopamina (DA), que apresenta as propriedades de polimerizar-se em atmosfera oxidante e ligar-se à maioria das superfícies. A solução de DA foi acrescentada a polietilenoimina (PEI), um polímero rico em amina, visando aumentar a hidrofiliabilidade da superfície. Foram estudados o tempo de imersão da membrana na solução de DA e PEI, as temperaturas de reação e as concentrações de DA e PEI, e as membranas foram posteriormente caracterizadas por diferentes técnicas. Os resultados mostraram que as membranas com 2 h de deposição na solução DA/PEI a 25°C apresentaram os melhores resultados para permeabilidade inicial. A análise de ângulo de contato com água mostrou que as membranas com DA/PEI apresentaram diminuição dos ângulos de contato, em relação à membrana controle. O teste de absorção de água confirmou os resultados de ângulo de contato. Na avaliação do desempenho do processo de ultrafiltração, a membrana com DA/PEI nas concentrações 2:16 mg.mL⁻¹ foi a que apresentou maior permeabilidade inicial em relação à membrana controle e à membrana DA/PEI 2:0 (mg.mL⁻¹). Na ultrafiltração da solução de albumina de soro bovino (ASB) (2,5 g.L⁻¹), as membranas controle e 2:0 incrustaram rapidamente, a membrana 2:16 apresentou mínima incrustação. A membrana que apresentou maior recuperação de permeabilidade após as limpezas foi a membrana modificada com 2:16 mg.mL⁻¹ de DA/PEI. A morfologia da superfície das membranas recobertas com DA e PEI não mostrou muitas alterações entre as membranas estudadas. Análises do potencial zeta da superfície das membranas demonstrou mudança na carga das membranas estudadas em função da concentração de DA/PEI. Os resultados indicam

que a membrana 2:16 apresenta maior hidrofiliçidade e tem propriedade anti-incrustante para proteíña ASB.

Palavras-Chave: *mussel-inspired*; dopamina; polietilenoimina; anti-incrustante, ultrafiltração; proteíña

ABSTRACT

The membrane separation processes (MSP) can be applied in the concentration and purification of proteins as a method of low energy cost. However, its main disadvantage is the rapid decay of permeate flux caused by the accumulation of solution on the surface and pores of the membranes, called fouling. An alternative to minimize the fouling caused by the proteins during the process of ultrafiltration is based on the modification of the membrane surface, aiming to make it more hydrophilic. Thus, this work proposes the improvement of the antifouling property of a polyether(sulfone) (PES) membrane based on the mussel-inspired method. This method uses dopamine (DA), which has the properties of polymerizing in an oxidizing atmosphere and attaches to most surfaces. A solution of AD adopted a polyethyleneimine (PEI), an amine-rich polymer, aiming to increase the surface hydrophilicity. The immersion time of the membrane in the solution of DA and PEI, the reaction temperatures and the concentrations of DA and PEI were studied, with later characterized of the modified membranes by different techniques. The results showed that the membranes with 2h deposition in the DA/PEI solution at 25°C had the best results for initial permeability. The analysis of the contact angle with water showed that the DA/PEI 2:0 and 2:16 membranes showed a decrease of the contact angles in relation to the control membrane. The water absorption test confirmed the contact angle results. In the evaluation of the performance of the ultrafiltration process, the membrane with DA/PEI concentrations of 2:16 mg.mL⁻¹ was the one with the highest initial permeability in relation to the control membrane and the DA/PEI 2:0 (mg.mL⁻¹) membrane. In the ultrafiltration of the bovine serum albumin solution (BSA) (2.5 g.L⁻¹) the control and 2:0 membranes rapidly fouled, while the 2:16 membrane presented minimal fouling. The membrane that presented the highest permeability recovery after cleaning was the membrane modified with 2:16 mg.mL⁻¹ of DA/PEI. The surface morphology of membranes coated with DA and PEI did not show many changes among the membranes studied. Analysis of the zeta potential of the surfaces of the membranes showed a change in the charge of the studied membranes as a function of the DA/PEI concentration. The results indicate that the 2:16 membrane have the highest hydrophilicity and presents antifouling properties for BSA protein.

Key words: mussel-inspired; dopamine; polyethylenimine; antifouling; ultrafiltration; protein

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Características dos PSM que utilizam a diferença de pressão como força motriz.	35
Tabela 3: Características da membrana de UF.	53
Tabela 4: Temperatura, tempo de imersão e concentração de DA:PEI utilizadas na modificação das membranas.	57
Tabela 5: Ângulo de contato de água ultrapura com a superfície das membranas modificadas com diferentes concentrações de DA:PEI com tempo de deposição de 2 h, a 25 °C.	68
Tabela 6: Absorção de água das membranas controle e modificadas com 2:0 mg.mL ⁻¹ e 2:16 mg.mL ⁻¹ de DA:PEI e 2 h de tempo de deposição.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos de permeação da solução através da membrana difusão pela membrana (a) e escoamento através dos poros (b).....	34
Figura 2 Filtração convencional ou frontal (<i>dead-end</i> filtration) e filtração tangencial (<i>crossflow</i> filtration).....	36
Figura 3: Tipos de resistências ao transporte de massa através da membrana em processos de pressão dirigida. Sendo R_a a resistência da adsorção; R_m a resistência da membrana; R_b resistência do bloqueio dos poros; R_g resistência da camada gel; R_{cp} resistência da camada polarizada.....	39
Figura 4: Esquema representativo do mecanismo causadores de incrustações: bloqueio de poro completo (a); bloqueio de poro padrão (b); bloqueio de poro intermediário (c) e formação de torta de filtração (d).....	41
Figura 5: Esquema ilustrativo da reação de polimerização da dopamina.....	45
Figura 6: Esquema ilustrativo do mecanismo proposto entre a reação de PDA e PEI.....	51
Figura 7: Estrutura química da dopamina e da polietilenomina.....	54
Figura 8: Diagrama esquemático (a) e imagem ilustrativa (b) do aparato experimental de ultrafiltração dead-end.....	55
Figura 9: Esquema de modificação da superfície da membrana pelo método Mussel-inspired.....	58
Figura 10: Fluxograma do processo de permeação realizado.....	59
Figura 11: Permeabilidade hidráulica inicial da membrana controle e das membranas modificadas, utilizando diferentes concentrações de DA:PEI, a 50 °C, após 2, 4 e 6 h de imersão.....	65
Figura 12: Permeabilidade hidráulica inicial da membrana controle e das membranas modificadas, utilizando diferentes concentrações de DA:PEI, a 50 °C, após 2, 4 e 6 h de imersão.....	66
Figura 13: Permeabilidade hidráulica inicial da membrana controle e das membranas modificadas, utilizando diferentes concentrações de DA:PEI, após 2 h de imersão.....	67
Figura 14: Imagens da gota de água depositada na superfície das membranas. (a) membrana controle; e membranas modificadas com soluções de DA:PEI nas concentrações (b) 2:0 mg.mL ⁻¹ ; (c) 2:2 mg.mL ⁻¹ ; (d) 2:4 mg.mL ⁻¹ e (e) 2:16 mg.mL ⁻¹ . As modificações da	

superfície da membrana foram realizadas com 2 h de tempo de deposição.....	69
Figura 15: Permeabilidade hidráulica e coeficiente de retenção das membranas controle e modificadas.....	72
Figura 16: Fluxo permeado da solução de ASB (2,5 g.L-1), utilizando pressão de 4 bar.....	74
Figura 17: Recuperação da permeabilidade da membrana controle e com modificação de DA:PEI, após a UF de ASB (2,5 g.L-1) em pH 6,5, seguida de limpeza física e química.....	76
Figura 18: ATR-FTIR (a) membrana controle; (b) DA; (c) PEI; (d) membrana modificada DA:PEI (2:0 mg.mL-1) e (e) membrana modificada DA:PEI (2:16 mg.mL-1). As modificações das membranas foram realizadas com 2 h de tempo de deposição.....	78
Figura 19: Imagens de MEV da membrana controle, membrana modificada com DA:PEI (2:0 mg.mL-1) e membrana modificada DA:PEI (2:16 mg.mL-1). As modificações das membranas foram realizadas com 2 h de tempo de deposição, a 25 °C.....	80
Figura 20: Cortes transversais das membranas modificadas com DA:PEI (2:0 mg.mL-1) e da membrana modificada DA:PEI (2:16 mg.mL-1) suja com solução de ASB (2,5 g.L-1). As modificações da membrana foram realizadas com 2 h de tempo de deposição.....	82
Figura 21: Potencial zeta da superfície das membranas controle e modificadas com DA:PEI (2:0 mg.mL-1) e DA:PEI (2:16 mg.mL-1) e 2 h de tempo de deposição.....	83

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔP	Diferença de pressão transmembrana, bar
A_m	Área de permeação na membrana, m^2
J	Fluxo; $L.h^{-1}.m^{-2}$
J_i	Fluxo inicial; $L.h^{-1}.m^{-2}$
Perm	Permeabilidade Hidráulica; $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$
$Perm_f$	Permeabilidade após a limpeza física ; $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$
$Perm_q$	Permeabilidade após a limpeza química ; $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$
R	Coefficiente de retenção ; %
R_a	Resistência à adsorção ; $m^2.kg^{-1}$
R_b	Resistência ao bloqueio físico ; $m^2.kg^{-1}$
R_c	Resistência do soluto formado na superfície da membrana ; $m^2.kg^{-1}$
Rec_f	Recuperação da permeabilidade após a limpeza física ; %
Rec_q	Recuperação da permeabilidade após a limpeza química ; %
R_g	Resistência a camada gel ; $m^2.kg^{-1}$
R_m	Resistência a membrana; $m^2.kg^{-1}$
R_m	Resistência da membrana ; $m^2.kg^{-1}$
R_{pc}	Resistência a polarização por concentração ; $m^2.kg^{-1}$
R_t	Resistência total; $m^2.kg^{-1}$
t	Tempo; s
ζ	Potencial Zeta; mV

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

PSM	Processo de separação por membrana
ASB	Albumina do soro bovino
MF	Microfiltração
UF	Ultrafiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose inversa
ED	Eletrodialise
MSM	Modificação de superfície de membrana
DA	Dopamina
PDA	Polidopamina
PEI	Polietilenoimina
PSF	Polisulfona
PPMM	Polipropileno
PVDF	poli (fluoreto de vinilideno)
PES	Poliétersulfona
PAN	Poliacilonitrila
XLE	Poliamida
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
KH560	Silano Comercial
FESEM	Microscopia eletrônica por emissão de campo
FTIR-ATR	Infravermelho com Transformada de Fourier, por Reflexão Total Atenuada
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Electroscopia de energia dispersiva

AFM Microscopia de força atômica

TGA Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	29
2 OBJETIVOS	31
2.1 Objetivo Geral.....	31
2.2 Objetivos Específicos.....	31
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1 Processos de Separação com Membranas	33
3.1.2. Ultrafiltração	37
3.2 Fenômenos que limitam o processo de separação com membranas	38
3.3 Estratégias para a redução da incrustação	42
3.3.1 Modificação da Superfície de Membranas.....	42
3.4 Considerações sobre o Estado da Arte	52
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	53
4.1 Material	53
4.1.1 Membrana	53
4.1.3 Aparato Experimental	55
4.2 Métodos.....	56
4.2.1 Modificação das membranas.....	56
4.2.2 Ensaios de permeação	58
4.3 Parâmetros para análise de eficiência e desempenho do processo	60
4.3.1 Fluxo do Permeado	60
4.3.2 Coeficiente de Retenção.....	61
4.3.3 Permeabilidade Hidráulica após permeação do ASB.....	61

4.4 Determinações analíticas da solução de ASB	62
4.4.1 Determinação da concentração de proteína	62
4.4.2 Potencial zeta	62
4.5 Caracterizações das membranas	62
4.5.1 Ângulo de contato.....	62
4.5.2 Absorção de água na membrana	63
4.5.3 Infravermelho com transformada de Fourier por Reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	63
4.5.4 Potencial Zeta	63
4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
5 RESULTADOS	65
5.1 Modificação da Membrana por deposição de DA/PEI	65
5.2 Hidrofilicidade, Molhabilidade da Superfície e Desempenho da membrana.	68
5.2.1 Ângulo de Contato.....	68
5.2.2 Absorção de água na membrana	70
5.2.3 Desempenho das membranas na ultrafiltração	71
5.2.4 Fluxo permeado da solução de albumina de soro bovino (ASB).....	73
5.2.5 Permeabilidade hidráulica após permeação do ASB	75
5.3 Caracterizações das membranas	77
5.3.1 Análise da estrutura química da superfície da membrana....	77
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	79
5.3.4 Potencial Zeta de Superfície	82
6 CONCLUSÕES.....	85
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICE I	99

1 INTRODUÇÃO

Processos utilizados para a concentração e/ou purificação de proteínas, como precipitação, cristalização, centrifugação, eletroforese e cromatografia, podem apresentar baixa seletividade e alto custo. Por sua vez, os processos de separação por membranas (PSM), técnica já bastante desenvolvida em diversas áreas, apresenta-se como alternativa aos métodos convencionais de concentração e purificação de proteínas.

Dentre os PSM, a ultrafiltração (UF) é utilizada em diversas áreas do processamento de alimentos como na concentração e ao fracionamento de proteínas, recuperação de amido, clarificação de sucos e bebidas alcoólicas, extração de aromas e também no tratamento de águas residuais (CANCINO-MADARIAGA et al., 2012; LEE; MATTIA, 2013). Além de apresentar alta seletividade, o processo de UF apresenta baixo gasto energético, uma vez que pode ser realizado a baixas pressões e temperaturas.

No entanto, o principal problema enfrentado pelos PSM é a redução do fluxo causada pela polarização do soluto na superfície da membrana e o “*fouling*”, incrustação severa nos poros da membrana, muitas vezes irreversível (HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006; MULDER, 1996; SILVA, 2015; ZIN et al., 2016). Assim, a busca de meios para a diminuição das incrustações é de grande interesse para a indústria e para o meio científico.

Na busca pela minimização das incrustações, abordagens físicas e químicas são empregadas. Dentre as físicas, destacam-se a utilização da retrolavagem, o emprego de dispositivos geradores de turbulência, ultrassom e a aplicação de campo magnético (NOBLE; STERN, 1999; SILVA, 2015; ZIN et al., 2016). As abordagens químicas mais empregadas envolvem a utilização de agentes químicos nos procedimentos de limpeza e modificações nas propriedades das membranas visando diminuir a interação entre a superfície e os solutos presentes nas soluções a serem permeadas (MOKHTARI et al., 2017; RANA; MATSUURA, 2010).

A modificação da superfície das membranas (MSM) aparece nesse cenário como uma abordagem que vem sendo utilizada, devido à sua grande versatilidade. Dentre os métodos de modificação de superfície destaca-se o método conhecido como “*Mussel-inspired*”. O método descreve a capacidade de adesão da dopamina, baseado na habilidade bioadesiva de mexilhões marinhos, que deriva da 3,4-diidroxifenilalanina (DOPA), permitindo que esses organismos possam se aderir a qualquer tipo de substrato por ligações covalentes e não covalentes (LIU; HUANG; HUANG, 2013; ZHANG et al., 2012). Quando expostos a ambiente alcalino e aeróbico, os grupos funcionais da dopamina (DA), catecol e amina, se oxidam e acontece uma polimerização espontânea, a qual dá origem à polidomanina reticulada (PDA). Desta forma, a PDA tem surgindo como uma base multifuncional para reações secundárias (LEE et al., 2007; LIU; HUANG; HUANG, 2013).

Uma alternativa dentre as estratégias de modificação de superfície de membrana para reduzir a incrustação é tornar a superfície hidrofílica. Para aumentar as propriedades de hidrofiliicidade, adesão e trocas iônicas da superfície da membrana, diversas tentativas têm sido feitas, como o recobrimento, a enxertia de superfície e a mistura de nanopartículas em materiais poliméricos (CHENG et al., 2012; MOKHTARI et al., 2017; RANA; MATSUURA, 2010). Cada técnica apresenta suas particularidades; o recobrimento, por exemplo, é relativamente simples e de fácil aplicação industrial em grande escala e as superfícies enxertadas apresentam estabilidade.

Nesse contexto, é proposto nesta pesquisa realizar o recobrimento da superfície de membranas comerciais de poli(étersulfona) (PES) de ultrafiltração, utilizando dopamina e polietilenoimina, visando reduzir a incrustação causada por soluções proteicas. Como solução modelo para os ensaios de UF, foi avaliada a albumina de soro bovino (ASB), proteína presente no soro de leite que apresenta um alto potencial econômico e desperta constante interesse em estudos sobre sua concentração e purificação (ALMECIJA et al., 2009; CORBATÓN-BÁGUENA; ÁLVAREZ-BLANCO; VINCENT-VELA, 2014).

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos abordados nessa dissertação; no capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos

empregados no procedimento experimental; no capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, e no capítulo 5, as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Diminuir a incrustação em membranas de UF, causada por solução de proteína, com base na modificação da superfície da membrana por deposição de dopamina e polietilenoimina.

2.2 Objetivos Específicos

- Modificar quimicamente a superfície de membranas de ultrafiltração por meio da técnica “mussel-inspired”, pelo emprego de dopamina e polietilenoimina;
- Avaliar a influência das concentrações dos reagentes (dopamina e polietilenoimina), tempo de deposição e temperatura de reação nas membranas modificadas;
- Caracterizar as membranas por meio de técnicas químicas e físicas;
- Avaliar a influência das diferentes concentrações de DA e PEI na hidrofiliabilidade da membrana;
- Avaliar o desempenho das membranas modificadas através da adsorção e permeação de ASB.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo objetivou-se contextualizar o trabalho desenvolvido, apresentando uma revisão da literatura com ênfase nos processos de separação com membrana (PSM) e a modificação de superfície da membrana (MSM). Nesta etapa serão apresentados os PSM, fenômenos que limitam o fluxo do processo, e métodos de redução de incrustação dando ênfase à modificação de superfície da membrana como estratégia para minimizar a incrustação.

3.1 Processos de Separação com Membranas

Os processos de separação com membranas apresentam-se como uma alternativa interessante aos processos de separação convencionais, tais como absorção, cristalização, centrifugação, destilação, dentre outros (HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006). As principais vantagens do PSM frente a outros processos são a alta seletividade, reduzido gasto energético devido à utilização de baixas temperaturas, simplicidade de escalonamento e operação e preservação de compostos termolábeis (HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006; MCCLOSKEY et al., 2012; MULDER, 2000; ORDÓNEZ et al., 2005).

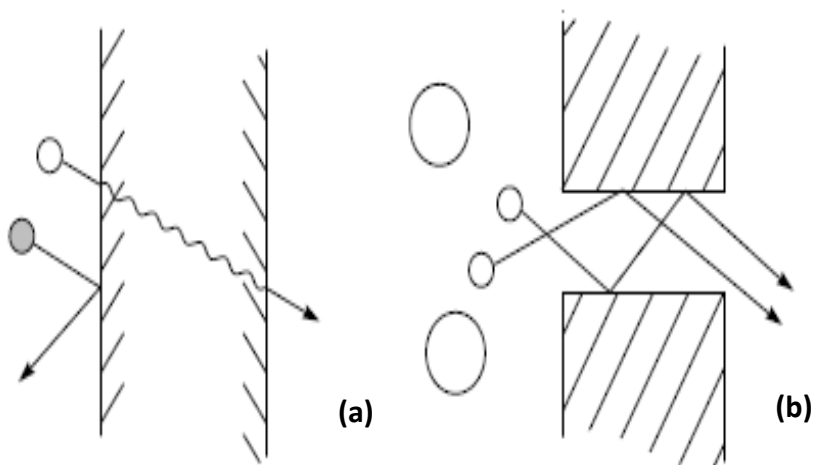
Mulder (2000) define uma membrana como sendo uma barreira seletiva entre duas fases que restringe, parcial ou totalmente, o transporte dos compostos presentes em cada fase, mediante a presença de um gradiente de potencial químico. A diferença nas propriedades físicas e químicas entre a membrana e os compostos é o que determina quem a permeia. A corrente de alimentação do processo é dividida em duas correntes distintas: (a) corrente que ultrapassa a membrana, chamada de filtrado ou permeado, e (b) corrente do concentrado ou retido, que não permeia a membrana (SCOTT, 1995).

Em relação à natureza das membranas, estas podem ser fabricadas a partir de materiais orgânicos (poliméricas) ou inorgânicos (cerâmicas). As membranas poliméricas, embora apresentem vida útil menor que as membranas cerâmicas, possuem custo bastante inferior (JUDD, S.; JEFFERSON, 2003), tornando economicamente viável a sua utilização.

Também se pode classificar as membranas quanto à morfologia, como densas e porosas, e quanto à estrutura (simétrica e assimétrica). As

membranas densas são utilizadas para separar soluções aquosas e pequenos íons ou misturas de líquidos e gases, uma vez que estas não apresentam poros e o transporte de massa ocorre por difusão, através de um gradiente de potencial químico. Nas membranas porosas, a seletividade está relacionada ao tamanho e distribuição de tamanho dos poros, e ao tamanho e distribuição de tamanho das partículas da solução. O transporte dos componentes acontece por meio de um fluxo convectivo cuja força motriz é o gradiente de pressão (BAKER, 2004; HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006; MULDER, 2000; SHI et al., 2016). A Figura 1 ilustra os dois modelos de mecanismos de permeação através das membranas.

Figura 1: Mecanismos de permeação da solução através da membrana difusão pela membrana (a) e escoamento através dos poros (b).



Fonte: adaptado de BAKER, 2004.

De acordo com as características do produto a ser filtrado e os componentes de interesse, é determinado o tipo de processo a ser aplicado. Os processos de separação por membranas mais comumente utilizados, inclusive em escala industrial, são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI) e eletrodialise (ED). Nestes processos, uma força motriz aplicada aos

componentes da solução é a responsável pelo transporte através da membrana. Dentre os tipos de força motriz, o gradiente de potencial químico, representada pela diferença de pressão é mais utilizada nos processos industriais, sendo utilizada nos quatro primeiros processos citados: MF, UF, NF e OI. As faixas de pressões aplicadas e o tamanho dos poros das membranas utilizadas nestes processos são apresentados na Tabela 1. Já na eletrodialise, a diferença de potencial elétrico é quem promove o transporte no processo (MULDER, 2000).

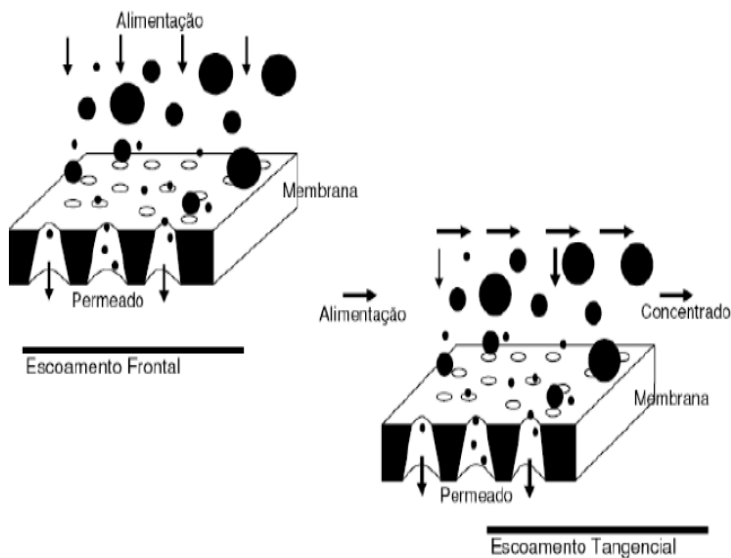
Tabela 1: Características dos PSM que utilizam a diferença de pressão como força motriz.

Processo	Força Motriz (ΔP)	Dimensão dos poros
Microfiltração	0,5 – 2 bar	0,1 – 1 μm
Ultrafiltração	1 – 10 bar	0,001 – 0,1 μm
Nanofiltração	5 – 25 bar	5 – 10 \AA
Osmose Inversa	15 – 80 bar	Membrana Densa

Fonte: adaptada de HABERT, BORGES, NOBREGA (2006)

Nos PSM podem ocorrer dois tipos de escoamentos distintos durante a filtração: o convencional (*dead-end filtration*) e o tangencial (*cross flow filtration*). A Figura 2 apresenta um esquema ilustrativo destes métodos.

Figura 2 Filtração convencional ou frontal (*dead-end filtration*) e filtração tangencial (*crossflow filtration*).



Fonte: Schneider e Tsutiya (2001).

O que diferencia os dois processos é a direção do escoamento da solução de alimentação. Na filtração *dead-end* o fluido escoia perpendicularmente à superfície da membrana, o que pode favorecer o depósito de compostos particulados na superfície (MULDER, 2000). Na filtração tangencial, o escoamento da solução ocorre de forma paralela à superfície da membrana, permitindo que ocorra o arraste do material particulado que tende a se acumular na superfície, diminuindo assim a ocorrência de fenômenos de incrustação e camada polarizada (HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006). No entanto, os dois métodos de filtração apresentam resistência ao transporte de massa, levando a diminuição no fluxo permeado com o tempo de permeação, e a diminuição a eficiência da membrana (HENRY; BRANT, 2012; MULDER, 2000; NOBLE, R.D.; STERN, 1995).

Nos PSM, a eficiência do processo depende de fatores como pressão, pH, temperatura, dinâmica do fluido, velocidade de

escoamento, composição química das membranas, distribuição dos tamanhos de poros e interações entre os componentes da alimentação com a membrana (CHERYAN, 1998; COUTINHO, C.M.; CHIU, M.C.; BASSO, R.C.; RIBEIRO, A.P.B.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, 2009; MULDER, 2000; NOBLE, R.D.; STERN, 1995).

3.1.2. Ultrafiltração

A ultrafiltração é um processo de separação com membranas utilizada para purificar e fracionar macromoléculas ou soluções que as contenham (MULDER, 2000).

Na UF, a separação ocorre pela relação entre o tamanho das partículas da solução e o tamanho de poro da membrana. Nesse processo são utilizadas membranas poliméricas ou cerâmicas de poros assimétricos, com poros variando entre 0,001 a 0,1 μm e uma variação de pressão transmembrana entre 1 e 10 bar (GAO; LIU; XUE, 2014; HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006; MULDER, 2000). As membranas de UF são utilizadas para reter macromoléculas sendo definidas com base na sua massa molar de corte (MMCO). O conceito de MMCO baseia-se no princípio de que o tamanho molecular aumenta com um aumento na massa molecular, assim a MMCO pode ser expressa em Dalton (Da), unidade de massa atômica utilizada para expressar massas moleculares (BAKER, 2004; COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, 2009).

As membranas de UF podem ser produzidas materiais poliméricos e cerâmicos, porém em sua maioria das membranas utilizadas em processos industriais são fabricados de materiais poliméricos como polissulfona (PS) e poli (éter sulfona) (PES). As membranas cerâmicas são resistentes à degradação química, e com isso não degradam facilmente quando submetidas a fortes tratamentos de limpeza. Em contrapartida, as membranas poliméricas são mais baratas tornando-se mais viáveis (MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; MULDER, 2000; PABBY, A. K.; RIZVI, 2009; ZHU et al., 2011).

A UF é um dos PSM mais utilizados devido a suas diversas aplicações industriais, como no tratamento de águas residuais e na purificação e concentração de produtos das indústrias alimentícias e farmacêuticas (MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; WU et al., 2014). No setor alimentício destaca-se a aplicação da ultrafiltração

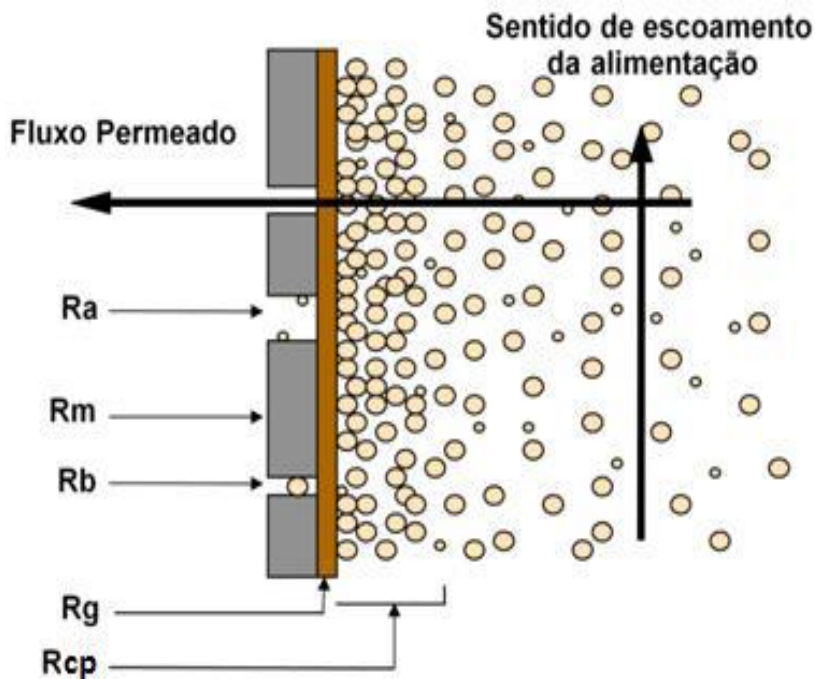
na indústria de laticínios, permitindo a substituição parcial ou total dos processos convencionais de separação, criando novos produtos, melhorando a qualidade dos produtos existentes, aumentando o rendimento e o valor nutritivo dos produtos tradicionais (ATRA et al., 2005; CUARTAS-URIBE, B; ALCAINA-MIRANDA, M. I; SORIANO-COSTA, E; MENDOZA-ROCA, J.A; IBORRA-CLAR, M. I; LORA-GARCÍA, 2009).

Diversos estudos descrevem o comportamento de UF na concentração e/ou fracionamento de proteínas, fazendo uso da albumina de soro bovino como modelo de proteína por sua elevada disponibilidade, porém o modelo de incrustações causada pelo ASB ainda é complexo, existindo a necessidade de estudos envolvendo mecanismos que diminuam as incrustações (LUJÁN-FACUNDO et al., 2015; PALACIO et al., 2003; SILVA, 2015; ZIN et al., 2016).

3.2 Fenômenos que limitam o processo de separação com membranas

A principal limitação no processo de separação com membranas é a redução do fluxo de permeado no decorrer do processo. Mulder (1996) afirma que os fenômenos que levam ao declínio do fluxo permeado são a polarização por concentração, formação da camada gel e a incrustação (*fouling*). Dessa forma são criadas resistências adicionais ao sistema que diminuem o fluxo de permeado. 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. Sendo R_a a resistência da adsorção; R_m a resistência da membrana; R_b resistência do bloqueio dos poros; R_g resistência da camada gel; R_{cp} resistência da camada polarizada.



Fonte: adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.

O estudo destes fenômenos, que diminuem o fluxo de permeado, é de extrema importância, já que estes fatores limitam o uso dos processos de separação com membranas. O fluxo de permeado é diretamente proporcional à diferença de pressão e inversamente proporcional à soma de resistências ao escoamento, conforme a Equação 1 (MULDER, 2000).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T}$$

Onde: J é o fluxo permeado; ΔP a diferença de pressão através da membrana; μ a viscosidade do permeado e R_T a resistência total à transferência de massa através da membrana.

A soma de todas as resistências adicionais à permeação através da membrana é chamada de resistência total, descrita pela Equação 2 (MULDER, 2000).

$$R_T = R_a + R_m + R_b + R_g + R_{cp}$$

Onde: R_T é a resistência total, R_a a resistência devido à adsorção; R_m a resistência da membrana; R_b a resistência devido ao bloqueio físico de poros; R_g a resistência devido à formação de uma camada gel; R_{cp} a resistência devido ao fenômeno de polarização de concentração.

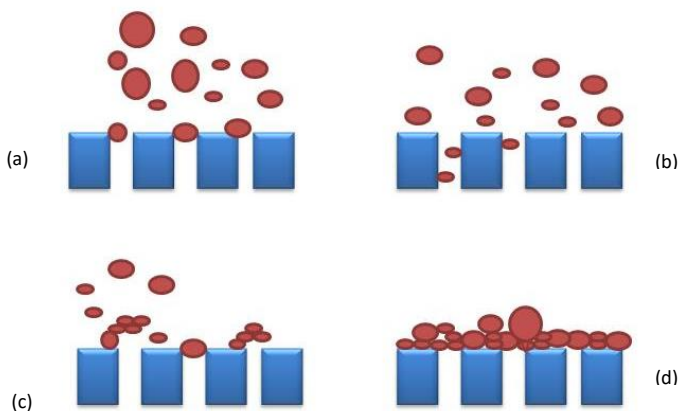
A polarização por concentração ocorre devido ao acúmulo de solutos de forma reversível na superfície da membrana. Isto leva ao aumento da concentração destes solutos na alimentação que, por consequência, promoverá um fluxo difusivo de solutos em direção oposta à superfície da membrana, formando uma zona polarizada que consequentemente irá reduzir o fluxo de permeado. Para minimizar este fenômeno pode-se alterar as condições operacionais como velocidade tangencial e pressão transmembrana (BAKER, 2004; MULDER, 2000).

A gelificação da solução devido à precipitação das macromoléculas é chamada de camada gel, formada pela concentração de partículas próximas a superfície filtrante excedendo o limite de solubilidade (NOBLE, R.D.; STERN, 1995). As pressões elevadas e as condições hidrodinâmicas do processo são alguns dos fatores que afetam a velocidade de formação da camada gel, levando a formação de camadas mais espessas, assim podendo resultar em incrustações irreversíveis (*fouling*) (BAKER, 2004).

O *fouling* está relacionado às incrustações irreversíveis que ocorrem pela deposição de solutos na superfície e dentro dos poros. Pode ser classificado em: deposição de partículas (coloidal), adsorção de moléculas orgânicas, depósitos inorgânicos (*scaling*) e crescimento microbiano (*biofouling*) (BAKER, 2004). A incrustação causa impacto direto na eficiência do processo; para minimizá-la são necessárias aplicações de processos de limpeza com substâncias detergente, alcalina e ácida ou agente oxidante (JIANG et al., 2015; PETRUS, 1997).

O bloqueio do poro é a principal causa de incrustações nas membranas. Existem quatro mecanismos conhecidos de bloqueio de poro: bloqueio de poro padrão, bloqueio completo, bloqueio de poro intermediário e a formação de torta de filtração (Figura 4). No bloqueio de poro completo ocorre quando os tamanhos dos poros são bem menores que o tamanho das partículas. O fenômeno de bloqueio de poro padrão ocorre quando há uma adsorção das partículas no interior dos poros. O bloqueio de poro intermediário ocorre quando partícula e poros têm tamanhos semelhantes, resultando em um bloqueio na superfície da membrana em contato com a alimentação. Na formação de torta de filtração as partículas são muito maiores que os poros da membrana, se depositando então em sua superfície (SALAHİ; ABBASI; MOHAMMADI, 2010).

Figura 4: Esquema representativo do mecanismo causadores de incrustações: bloqueio de poro completo (a); bloqueio de poro padrão (b); bloqueio de poro intermediário (c) e formação de torta de filtração (d).



Fonte: Adaptado de Salahi, Abbasi e Mohammadi (2010).

A ocorrência de *fouling* dependerá do tipo de membrana e de parâmetros físicos e químicos como concentração e solutos presentes na solução, bem como da temperatura, pH e tempo de operação (MULDER, 2000).

3.3 Estratégias para a redução da incrustação

As incrustações são fatores preocupantes nos PSM e a busca por técnicas que aperfeiçoem o processo minimizando essas incrustações são de grande importância. Ao longo do tempo buscaram-se estratégias para a redução da ocorrência de incrustações, proporcionando ao processo economia de tempo e minimizando os procedimentos de limpeza. Dentre essas estratégias estão: controle de pressão e velocidade de escoamento, o tipo de módulo utilizado, o pré-tratamento térmico, o ajuste do pH e a pré-filtração da solução com membranas de menor retenção (BAKER, 2004; MULDER, 2000; REZZADORI, K.; SERPA, L. PENHA, F.M.; PETRUS, R.R.; PETRUS, 2014).

Devido à redução do fluxo causada pelas incrustações, a limpeza química das membranas é inevitável. Na limpeza química os agentes químicos utilizados dependem do material da membrana ou do processo que será realizado (MULDER, 2000). A utilização de métodos físicos como retrolavagem, promotores de turbulência, ultrassom, limpeza mecânica e a aplicação de campos elétricos e magnéticos possibilita a redução do uso de produtos químicos durante o processo de limpeza química (MULDER, 2000; SILVA, 2015; ZIN et al., 2016).

A modificação das propriedades da membrana também está sendo utilizada como uma alternativa potencial na redução de *fouling*. As modificações podem ocorrer nas propriedades hidrofílicas, na estrutura dos poros, na carga superficial da membrana, recobrimento da superfície com polímeros (JIANG, J; ZHU, L; ZHU, L; ZHU, B; XU, 2011; MULDER, 2000; WU et al., 2014; ZHANG et al., 2012).

3.3.1 Modificação da Superfície de Membranas

Pesquisas com foco em modificação da superfície de membranas (MSM) têm ganhado interesse com o objetivo de melhorar o desempenho das membranas no processo de separação. Aumentar a propriedade anti-*fouling* e, conseqüentemente, aumentar o fluxo de permeado, tem se tornado o principal propósito nesta tecnologia (MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; PADAKI et al., 2015; SHI et al., 2016).

A técnica de modificação da superfície de uma membrana envolve a interação de fatores como afinidade, capacidade de resposta ou propriedade catalítica na superfície da membrana, a fim de desempenho

da membrana. Porém, a modificação de superfície diferencia-se de outros métodos de modificações em membranas pelo fato de que a barreira natural da membrana permanece inalterada (PADAKI et al., 2015; ZHOU et al., 2014).

A modificação da superfície da membrana pode ser realizada por técnicas físicas ou químicas. Dentre as técnicas de modificação destacam-se o revestimento de superfície com polímeros hidrofílicos, enxertia de monômeros, tratamento com plasma, irradiação UV, dentre outros (LIU; ZHANG; WANG, 2013; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; SADEGHI et al., 2013; ZHOU et al., 2014; ZHU et al., 2007).

Um tratamento físico muitas vezes é usado na fase inicial do processo de modificação, no preparo da superfície da membrana para receber outras técnicas de modificação, como a enxertia de monômeros (MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014). A modificação física ocorre pela degradação da superfície, que pode ser realizada por plasma, irradiação de feixe de elétrons, radiação UV. Nos últimos anos, uma das técnicas mais utilizadas para enxertia e revestimento de copolímeros e monômeros é o plasma, mistura de elementos com capacidade de mudar propriedades tais como biocompatibilidade, adesão e hidrofiliçidade dos polímeros (AFKHAM; RAISI; AROUJALIAN, 2016; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; SADEGHI et al., 2013). A irradiação do feixe de elétrons cria sítios ativos na superfície da membrana, favorecendo a enxertia de alguns monômeros (SCHULZE et al., 2010).

Vários autores têm se dedicado a modificar quimicamente a superfície de membranas por diferentes métodos, incluindo enxertia e/ou recobrimento com o uso de polímeros hidrofílicos (CHENG et al., 2012; FANG et al., 2009; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; ZHU et al., 2007). As técnicas de enxertia e revestimento de superfície apresentam melhorias à eficiência do processo em superfícies modificadas sem alterar a propriedade mecânica da membrana (ZHAO et al., 2013; ZHU et al., 2007). Algumas desvantagens são encontradas nesses métodos, como por exemplo, a utilização de reagentes tóxicos e de difícil remoção completa. Outra problemática é que alguns desses métodos requerem fases auxiliares no processo de preparação da membrana, ocasionando assim maior custo ao processo.

Recentemente, vem sendo estudado um procedimento de revestimento utilizando dopamina (DA), inspirado nas propriedades

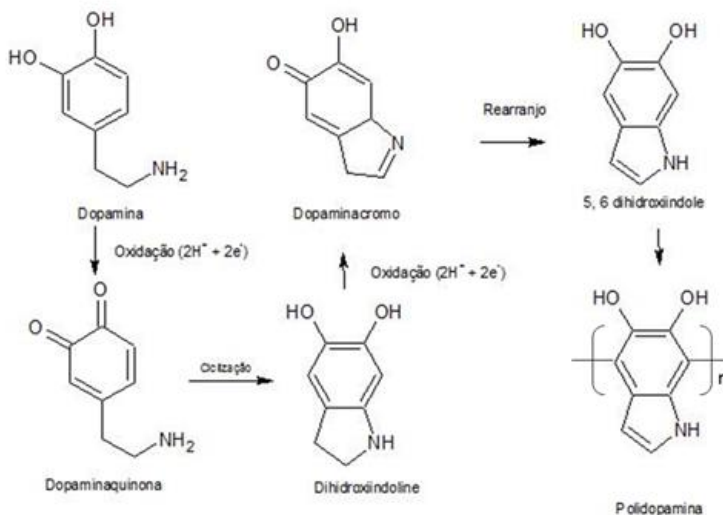
bioadesivas dos mexilhões (*Mussel-inspired*). O método é baseado na capacidade de aderência que a DA tem a quase todas as superfícies, pela polimerização desta em polidopamina e formação de ligações covalentes e não covalentes com a superfície (SHI et al., 2016; ZHANG et al., 2012). Em comparação às modificações físicas, essa é uma técnica relativamente simples, versátil, estável e que causa pouco dano à superfície da membrana (CHENG et al., 2012; XI et al., 2009).

Lee et al. (2007) relataram que em uma solução aquosa aeróbica e com pH alcalino, a DA poderia sofrer uma polimerização espontânea, formando um revestimento superficial estável aderente na superfície de materiais sólidos, a polidopamina (PDA), resultado da oxidação do catecol a quinona em meio alcalino (Figura 5). A PDA, além de ser hidrofílica, tem a propriedade de mudar a carga superficial de polímeros (JIANG, J; ZHU, L; ZHU, L; ZHU, B; XU, 2011; MCCLOSKEY et al., 2010; XI et al., 2009).

Em termos de aplicação para revestimento de superfícies, a PDA apresenta vantagens como:

- a) redução da rugosidade da superfície da membrana, sendo assim de interesse a PDA como material resistente à incrustação para modificação de superfícies (MCCLOSKEY BD, 2009);
- b) fácil formação de substrato em solução alcalina de dopamina (BALL; FRARI; TONIAZZO; RUCH, 2012);
- c) possibilidade de controle de espessura do revestimento, por meio de mudanças nas condições de revestimento, como concentração e pH da solução e do tempo de reação (BALL; FRARI; TONIAZZO; RUCH, 2012);
- d) controle da hidrofobicidade da superfície (VU et al., 2013);
- e) por reações de Michael e reações a base de Schiff são capazes de ligar-se a grupos funcionais específicos para realizar novas modificações (LEE; RHO; MESSERSMITH, 2009).

Figura 5: Esquema ilustrativo da reação de polimerização da dopamina.



Fonte: Adaptado de Yang (2015).

Na Tabela 2 são apresentados alguns trabalhos que, baseados no método “*Mussel-inspired*”, estudaram o efeito do revestimento de superfície de membranas com PDA. De uma forma geral, estes trabalhos mostram que as mudanças na superfície das membranas são significativas, mas dependem do material da membrana, do tempo de modificação, da concentração da solução, dos polímeros utilizados no recobrimento e/ou enxertia da superfície, da solução que irá permear as membranas, além de outros parâmetros do processo.

Tabela 2: Avaliação dos efeitos observados nas membranas pela modificação utilizando o método “Mussel-inspired”

Objetivo do Estudo	PSM	Polímero base da membrana	Polímeros de recobrimento	Solução Modulo	Caracterizações e Análises	Efeitos Observados	Referência
Estudar as mudanças causadas aos poros das membranas.	UF	PSF	PDA	-	Elipsometria Permeação	Uma alta concentração inicial de DA e o maior tempo de deposição da PDA diminui o tamanho dos poros e a MDMCO, diminuindo a permeabilidade hidráulica da membrana.	KASEMSET et al. (2017)
Avaliar os efeitos da massa molecular e da proporção de PEI na funcionalização da membrana por modificação com DA	MF	PPMM	PDA	ESA	FESEM FTIR-ATR Ângulo de Contato XPS Permeação	A PEI de baixa massa molecular pode ser facilmente condensada com PDA na superfície da membrana. Melhora a molhabilidade superficial. Melhoria nas propriedades de permeação.	YANG et al. (2016)
Avaliar a hidrofobicidade e a capacidade antibacteriana.	MF	PVDF	DA PEI	ESA	FTIR - ATR FESEM XPS Permeação AFM Atividade Antibacteriana Ângulo De Contato	Aumento da capacidade antibacteriana; Diminuição do tamanho dos poros; Aumento da permeabilidade hidráulica.	SHI et al. (2016)

PSF - Polissulfona; PPMM – Polipropileno Microporosa; PVDF - Fluoreto Polivinidileno; PES – Polietersulfona; PAN – Poliacrilonitrila; XLE – Poliamida; PP – Polipropileno; PTFE – Politetrafluoretileno; KH560 – Silano Comercial; PE - Polietileno

								As membranas MF apresentaram propriedades superhidrofobicidade e superoleophobicidade subaquática. As de UF alta hidrofobicidade e excelente capacidade de armazenamento em seco.	WANG et al. (2015)
Fabricar membranas híbridas de excelente hidrofobicidade.	MF	PVDF	DA	ESA	EDS XPS FESEM	Absorção de água	FTIR/ ATR FESEM AFM	Aumento da rugosidade de superfície das membranas modificadas; Aumento na hidrofobicidade.	LI et al. (2015)
Melhorar o desempenho de filtração de águas residuais	UF	PES	PDA PVP	Emulsão Oleosa	Emulsão Oleosa		Permeação Estabilidade do Revestimento Ângulo De Contato		
Fabricar membranas de nanofiltração compostas para retenção de sais.	NF	PAN	PDA PEI	ESA Lys- Sais Inorgânicos	FESEM AFM	Permeação Ângulo De Contato	FTIR XPS	Alta rejeição a cátions multivalentes; Estabilidade estrutural para operação em longo prazo para a rejeição de sal.	LV et al. (2015)
Melhorar a hidrofobicidade em membranas de microfiltração.	MF	PPMM	PDA PEI	Emulsão Oleosa	FESEM XPS Permeação Absorção UV- VIS		FTIR/ ATR FESEM	Aumento na hidrofobicidade da membrana.	YANG et al. (2014)
								Ângulo de contato	

<i>Fabricar membranas híbridas de excelente retentividade.</i>	MF UF	PVDF KH560	DA KH560	BSA Emulsão Oleosa	EDS XPS FESEM	As membranas MF apresentaram propriedades superhidrofobicidade e superoleofobicidade subaquática. As de UF alta hidrofobicidade e excelente capacidade de armazenamento em seco.	WANG et al. (2015)
<i>Melhorar o desempenho de filtração de águas residuais</i>	UF PES	PDA PVP	Emulsão Oleosa	Permeação Estabilidade do Revestimento Ângulo De Contato	FTIR/ ATR FESEM AFM	Aumento da rugosidade de superfície das membranas modificadas; Aumento na hidrofobicidade .	LI et al. (2015)
<i>Fabricar membranas de nanofiltração compostas para retenção de sais.</i>	NF PAN	PDA PEI	BSA Lys Sais Inorgânicos	XPS FESEM AFM Permeação Ângulo De Contato	Potencial Zeta FTIR/ ATR	Alta rejeição a cátions multivalentes; Estabilidade estrutural para operação em longo prazo para a rejeição de sal.	LV et al. (2015)
<i>Melhorar a hidrofobicidade em membranas de microfiltração</i>	MF PPMM	PDA PEI	Emulsão Oleosa	Permeação Absorção UV- VIS	Ângulo de contato	Aumento na hidrofobicidade da membrana.	YANG et al. (2014)

PSF - Polissulfona; PPMM – Polipropileno Microporosa; PVDF - Fluoreto Polivinidileno; PES – Polietersulfona; PAN – Poliacrilonitrila; XLE – Poliamida; PP – Polipropileno; PTFE – Politetrafluoretileno; KH560 – Silano Comercial; PE – Polietileno.

<i>Avaliar as propriedades de superfície hidroquímica das membranas revestidas.</i>	UF	PES	PDA	ESA	FTIR - ATR FESEM XPS AFM LCSM TGA	Aumento da hidrofobicidade; Aumento da espessura da superfície; Aumento da rugosidade de superfície; Melhor recuperação de fluxo inicial.	Cheng et al. (2012)
	MF	PP	DA		Ângulo De Contato		
<i>Melhorar a resistência a incrustações causadas por águas residuais.</i>	UF	PVDF	Emulsões Oleosas		Permeação	Diminuição de incrustações causadas por emulsões oleosas.	McCloskey et al (2012)
	NF	PES	PEG- NH ₂		Modificação do módulo de membrana		
		XLE					
	OR						
<i>Verificar a viabilidade da superfície modificada com PDA e imobilizada com ESA</i>	MF	PE	PDA	Plasma	FTIR - ATR FESEM MEV	A superfície revestida apenas com PDA é mais favorável à adesão, crescimento e proliferação celular.	Zhu et al. (2011)
			ESA		Ângulo De Contato Permeação		
<i>Avaliar a resistência à adesão da ESA</i>	MF	PVDF	PDA		Tamanho de Poros Elipsometria	As membranas modificadas obtiveram diferentes respostas para o fluxo de água;	
	UF	PSF	PEG- NH ₂	ESA	Permeação Ângulo de Contato Análise Gravimétrica	A adesão ao ESA foi reduzida para todas as membranas.	McCloskey et al (2010)
	OR	XLE					

PES - Polissulfona; PPMIM – Polipropileno Microporosa; PVDF - Fluoreto Polivinidileno; PES – Polietersulfona; PAN – Poliacrilonitrila; XLE – Poliamida; PP – Polipropileno; PTFE – Politetrafluoretileno; KH560 – Silano Comercial; PE – Polietileno.

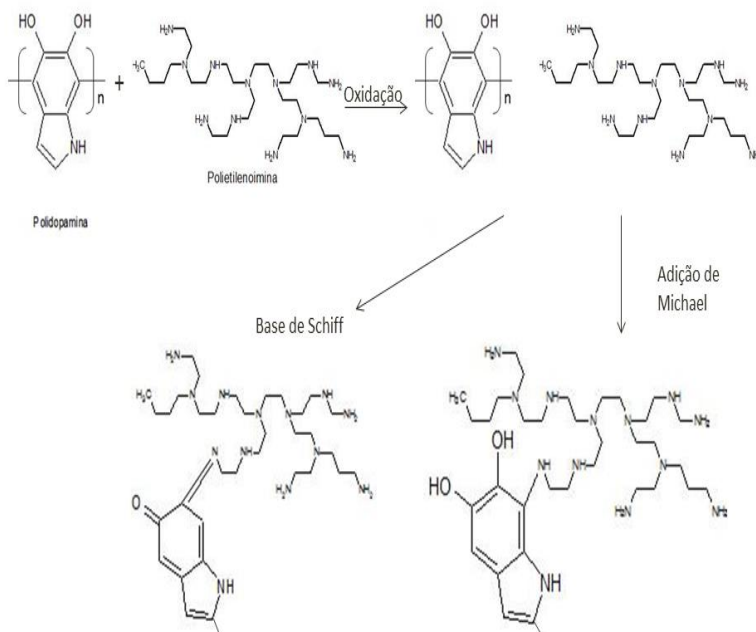
Ao longo dos anos, diversas pesquisas vêm mostrando que modificações com revestimentos de DA na superfície de membrana são formas simples e práticas de alterar propriedades anti-*fouling*. Nos trabalhos reportados na literatura, dentre as alterações causadas nas membranas utilizando o método *mussel-inspired*, com revestimento de PDA, a melhoria nas propriedades hidrofílicas são as mais observadas.

Na Tabela 2 é mostrado que no processo de UF, as modificações realizadas utilizando o método *mussel-inspired* fizeram uso de técnicas de recobrimento apenas com PDA (CHENG et al., 2012; KASEMSET et al., 2017), nas quais a hidrofilição da superfície acaba sendo limitada pela cadeia da PDA e por suas nanopartículas de agregados que se depositam na superfície na formação do PDA (LI et al., 2014, 2015; MCCLOSKEY et al., 2012). Sabe-se que essa técnica tem uma maior resistência a incrustações, mas a enxertia requer uso de outras técnicas mais aprimoradas. Além disso, podem ocorrer danos à membrana, e alguns polímeros depositados podem ser lixiviados durante a UF.

A dopamina deriva da 3,4 dihidroxi-L-fenilalanina, conhecida popularmente como DOPA, e sob condições semelhantes de pH e presença de oxigênio executa funções semelhantes a da DOPA, como a formação de interações covalentes e não-covalentes com as superfícies e colabora com a reticulação das proteínas. A dopamina sob condições alcalinas se oxida e consegue polimerizar-se formando uma camada que consegue aderência a vários substratos, chamada PDA (SHI et al., 2016). O método *mussel-inspired* apresentou uma forma simples, universal e versátil de deposição da PDA aos mais variados tipos de superfícies. Aliado a isso, Yang et al. (2014) desenvolveram um novo protocolo de deposição da DA com polietilenoimina (PEI), um polímero rico em amina que confere mais resistência à superfície e estabilidade química. Este consegue formar interações covalentes e não covalentes, enquanto o PDA geralmente não consegue estabelecer ligações covalentes com outros polímeros (ZHOU et al., 2014). Trabalhos demonstraram que a polidopamina e o PEI podem reagir por meio da reação de base de Schiff e da adição de Michael (Figura 6), entre o grupo catecol e amina, formando uma camada de deposição mais suave e uniforme nos substratos, comparado com o que ocorre na deposição de somente PDA (LV et al., 2015; YANG et al., 2014b).

A melhoria na capacidade hidrofílica da membrana é apenas uma das propriedades que os revestimentos à base de PDA/PEI apresentam. Observa-se também o aumento da estabilidade em ambientes alcalinos e em maior tempo de operação (LV et al., 2015). A modificação da superfície da membrana com recobrimento com PDA e PEI mostra que para todos os casos reportados, há um aumento na molhabilidade da superfície, elevado fluxo de permeação de água pura, e que as incrustações causadas foram bem menos severas que nas membranas sem modificação.

Figura 6: Esquema ilustrativo do mecanismo proposto entre a reação de PDA e PEI.



Fonte: adaptado de Yang (2016).

Especificamente para os processos de UF, na maioria dos trabalhos relatados, observou-se que nesta técnica de modificação de superfície da membrana ocorre uma diminuição de tamanho dos poros, o que seria um inconveniente, pois ocasionaria maior incrustação à membrana. Porém, o aumento na hidrofiliabilidade foi tão alto que esta diminuição dos poros não é um problema. Observa-se que poucos estudos se aprofundam nas mudanças causadas na carga superficial da membrana com a deposição de novos polímeros na sua superfície.

3.4 Considerações sobre o Estado da Arte

Na revisão bibliográfica procurou-se apresentar o estado da arte a respeito da aplicação da modificação de superfície de membrana, em especial as modificações químicas baseadas no método *Mussel-inspired*, apresentando um relato sobre as alterações nas propriedades anti-*fouling* e de superfície da membrana.

A utilização desse método para modificação é interessante por apresentar diversas vantagens, como mudanças na hidrofiliabilidade da superfície, a facilidade da DA ligar-se à maioria das superfícies, por fornecer uma base para modificações secundárias, tais como -NH e -SH, fácil funcionamento do mecanismo de modificação, além de ampla aplicação. No processo de UF se observa o pouco uso da PEI para modificação da superfície da membrana, sendo esse um polímero rico em amina e que apresenta propriedades que melhoram a hidrofiliabilidade da superfície e a propriedade anti-incrustante. Os trabalhos que tratam desses temas estão relacionados a processos de MF e NF (LV et al., 2015; SHI et al., 2016; YANG et al., 2014a, 2016). Ainda, existem poucos estudos sobre as mudanças causadas pela modificação com DA e PEI na carga de superfície da membrana (LV et al., 2015).

Diante do que foi visto até o momento, faz-se importante o estudo da modificação da superfície de membrana por deposição de dopamina e polietilenoimina em membranas de ultrafiltração pra avaliar suas propriedades hidrofílicas, anti-incrustantes e mudanças na carga de superfície.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a realização dos experimentos e avaliação dos parâmetros de desempenho do processo de UF em membranas modificadas quimicamente. São descritos os equipamentos, a membrana, os reagentes químicos e os métodos utilizados na realização dos experimentos e na quantificação dos dados.

Os experimentos e caracterizações das membrana foram realizados no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LABSEM), Laboratório de Tratamento Biológico e Resíduos (LTBR), Laboratório de Controle de Processos (LCP), Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT), Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO), Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, EQA, da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

4.1 Material

4.1.1 Membrana

A membrana utilizada nas permeações foi uma membrana comercial de ultrafiltração (PES 050). As principais características da membrana, de acordo com o fabricante, estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2: Características da membrana de UF.

Membrana	UH050
Fabricante	Microdyn Nadir
Material	Polietersulfona Hidrófila
MMCO _e (kDa)	50
T max (°C)	5-95
pH	0-14
Retenção ¹ (%)	75-88

¹Retenção (3 bar, 20 °C, célula agitada a 700 rpm)

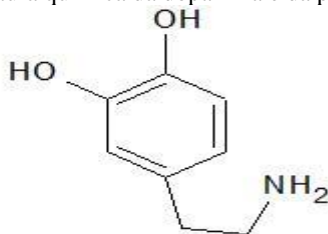
4.1.2 Reagentes e soluções

A solução de alimentação utilizada nos ensaios de permeação foi preparada com albumina de soro bovino adquirida na Sigma-Aldrich (Brasil), com pureza maior que 96% e massa molecular de 66 kDa. Para o preparo da solução utilizou-se água ultrapura filtrada com membrana de 0,22 μm (UNIFIL). A concentração da solução proteica utilizada em todos os ensaios foi de 2,5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em pH 6,5.

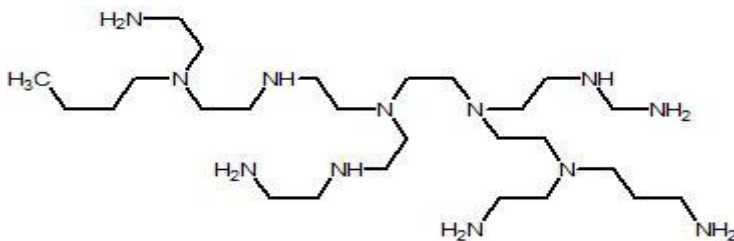
O cloridrato de dopamina, polietilenoimina (PEI, Mw 800 Da) (Figura 10) e o tris(hidroximetil)aminometano (Tris) foram adquiridos na Sigma-Aldrich (Brasil).

No pré-tratamento das membranas foi utilizado etanol PA da Synth 99%. As soluções utilizadas durante o procedimento de limpeza foram hidróxido de sódio 0,02% (pH 10), ácido fosfórico 0,1 M (pH 3) e tampão fosfato 0,01 M (pH 7).

Figura 7: Estrutura química da dopamina e da polietilenoimina.



Dopamina



Polietilenoimina

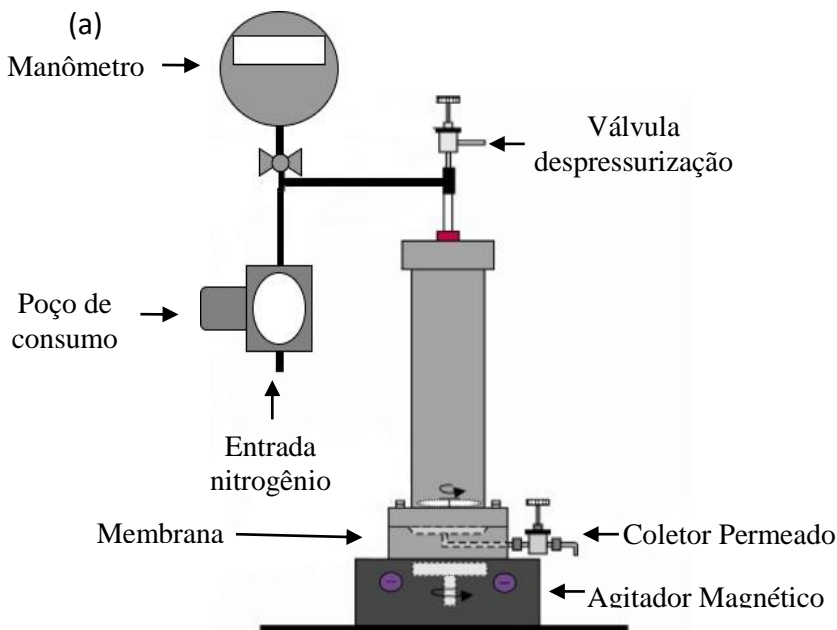
Fonte: Sigma-Aldrich (2017).

4.1.3 Aparato Experimental

Os ensaios de permeação da UF foram realizados em sistema de filtração *dead-end*, com capacidade volumétrica de 500 mL, acoplada a um manômetro (1-10 bar). A pressão transmembrana foi obtida por meio de pressurização com nitrogênio (99,99 %, Oxigênio Florianópolis, Brasil). A área de filtração da membrana foi de $9,621.10^{-4} \text{ m}^2$.

Os ensaios de permeabilidade foram realizados a temperatura ambiente e com agitação contínua. Todos os testes foram realizados em duplicata. O permeado foi colhido por uma válvula de esfera do tipo “*on-off*” (Swagelok, modelo SS-42GS4) localizada na base da célula, em uma proveta compatível com o fluxo de permeado. Na Figura 8 é apresentado o diagrama esquemático da unidade de bancada que foi utilizada neste estudo.

Figura 8: Diagrama esquemático (a) e imagem ilustrativa (b) do aparato experimental de ultrafiltração *dead-end*.



(b)



4.2 Métodos

4.2.1 Modificação das membranas

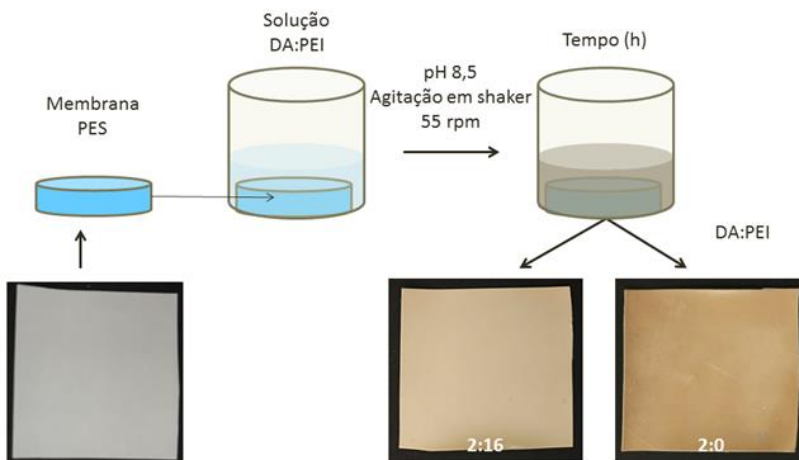
As soluções utilizadas para modificação das membranas foram preparadas com diferentes concentrações de cloridrato de dopamina (DA) e polietilenimina (PEI) em solução tampão de Tris com pH 8,5 e 50 mM (adaptado de Yang et al., 2014). Inicialmente as membranas de PES 050 foram pré-tratadas por imersão em etanol durante 2 h, seguidos de água destilada por 12 h. Após o pré-tratamento, para a modificação da superfície das membranas, inicialmente, foram testadas diferentes

concentrações de PEI (0, 2, 4 mg.mL⁻¹), com uma concentração fixa de DA (2 mg.mL⁻¹), e três tempos de imersão da membrana na solução (2, 4, 6 h), nas temperaturas de modificação de 50°C e 25 °C sob agitação em agitador orbital (TECNAL TE-420) a 55 rpm no Laboratório de Tratamento Biológico e Resíduos (LTBR. Após as modificações, as membranas foram secas em estufa a vácuo por 2h a 40°C a 600 mmHg no Laboratório de Sistemas Porosos (LASIPO). Logo após foi realizado um teste isolado para na temperatura de 25 °C e tempo de 2 h aumentando-se a concentração de PEI (16 mg.mL⁻¹) e mantendo a concentração de DA fixa (Tabela 4). A membrana foi seca a mesma condição das demais. Na Figura 12 é ilustrado o processo de modificação das membranas.

Tabela 3: Temperatura, tempo de imersão e concentração de DA:PEI utilizadas na modificação das membranas.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Concentrações de DA:PEI (mg.mL ⁻¹)			
25	2	2:0	2:2	2:4	2:16
50		2:0	2:2	2:4	-
25	4	2:0	2:2	2:4	-
50		2:0	2:2	2:4	-
25	6	2:0	2:2	2:4	-
50		2:0	2:2	2:4	-

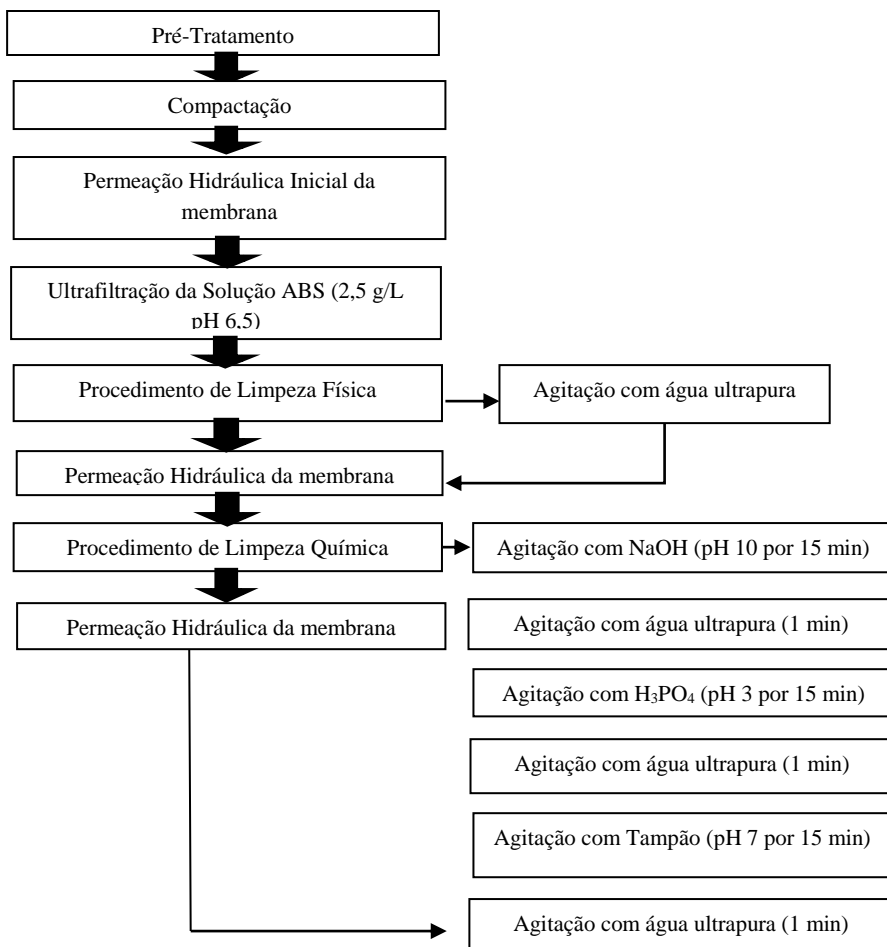
Figura 9: Esquema de modificação da superfície da membrana pelo método *Mussel-inspired*.



4.2.2 Ensaios de permeação

O procedimento de filtração proposto segue o ilustrado na Figura 10. Antes de iniciar o processo de UF, as membranas controle e modificadas foram submetidas ao pré-tratamento, para que este auxilie no molhamento por completo dos poros, por imersão das membranas em álcool etílico PA durante 2 h. Logo após, estas foram lavadas com 1 L de água destilada para completa remoção do álcool e então colocadas em água ultrapura por 12 h.

Figura 10: Fluxograma do processo de permeação realizado.



A compactação da membrana foi realizada com a membrana instalada na célula utilizando água ultrapura a uma pressão manométrica de 4 bar. O fluxo de permeado foi medido até valor constante, para ter certeza que a membrana foi compactada. Após a compactação, iniciou-se a variação da pressão entre 4 – 1 bar, realizou-se os ensaios para determinação da permeabilidade hidráulica das membranas controle e modificada. A medida da permeabilidade hidráulica das membranas foi obtida a partir do coeficiente angular obtido no ajuste linear dos valores de fluxo de permeado *versus* a diferença de pressão. Os fluxos de permeado foram medidos a cada 10 min.

No ensaio de UFda solução de ASB, a duração do processo foi de 120 min utilizando uma pressão de 4 bar. A cada 15 min foram retiradas alíquotas do permeado, e estas foram analisadas quanto ao teor de proteína total por meio do método de Bradford (BRADFORD, 1976), para os cálculos da porcentagem de retenção da membrana.

O objetivo dos procedimentos de limpeza consiste na recuperação da permeabilidade inicial da membrana. Isso se dá pela retirada da camada polarizada e das incrustações na membrana. A limpeza física foi realizada como descrita a seguir, sem que fosse necessária a retirada da membrana do suporte, agitou-se 100 mL de água ultrapura durante 5 minutos. A limpeza química foi realizada com a agitação das seguintes soluções: hidróxido de sódio 0,02% (pH 10), ácido fosfórico 0,1 M (pH 3) e tampão fosfato 0,01 M (pH 7) . Essas soluções ficaram agitando durante 15 min cada e após cada solução realizou-se uma agitação de 1 min com água ultrapura. Ao término de cada procedimento de limpeza houve uma nova compactação, seguida da medição da permeabilidade hidráulica que foi necessária para avaliar a porcentagem de recuperação da permeabilidade em relação à inicial.

Após cada ensaio, as membranas foram secas em temperatura ambiente e armazenadas em dessecador para posterior caracterização.

4.3 Parâmetros para análise de eficiência e desempenho do processo

4.3.1 Fluxo do Permeado

O fluxo permeado (J) corresponde à vazão do permeado por unidade de área. Para os cálculos do fluxo de permeado utiliza-se vazão

volumétrica, mássica ou molar. O fluxo de permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$J = \frac{L_p}{t \cdot A_m} \quad [3]$$

sendo L_p o volume do permeado (L); t o tempo de coleta (s); A_m área da membrana (m^2).

4.3.2 Coeficiente de Retenção

O coeficiente de retenção (R) representa a capacidade de seleção da membrana de reter moléculas. O cálculo foi feito a partir da Equação 4.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{P_{er}}{R_{et}}\right) \cdot 100$$

sendo, P_{er} é a concentração do componente no permeado e R_{et} é a concentração do componente no retido.

4.3.3 Permeabilidade Hidráulica após permeação do ASB

Após cada procedimento de limpeza foi realizada uma nova medição da permeabilidade hidráulica para avaliar a capacidade de recuperação da permeabilidade inicial.

A recuperação da permeabilidade após a limpeza física foi realizada pelo cálculo a partir da Equação 5.

$$Rec_f (\%) = \frac{Perm_f}{Perm_i}$$

sendo $Perm_f$ o fluxo de permeado após limpeza física e $Perm_i$ o fluxo de permeado inicial.

O cálculo da recuperação da permeabilidade após a limpeza química (Rec_q) foi realizado a partir da Equação 6.

$$Rec_q(\%) = \frac{Perm_q}{Perm_i}$$

sendo $Perm_q$ o fluxo de permeado após limpeza física e $Perm_i$ o fluxo de permeado inicial.

4.4 Determinações analíticas da solução de ASB

4.4.1 Determinação da concentração de proteína

Durante a UF da solução de ASB (2,5 g.L⁻¹ pH 6,5), foram retiradas alíquotas de permeado e o retido foi retirado após o término da filtração, para determinação de proteína, analisadas pelo método de Bradford. Este método consiste na reação de uma alíquota da amostra com o reagente de Bradford e posterior leitura em espectrofotômetro de UV/VIS (QUIMIS modelo Q898U2M5) a 595 nm (BRADFORD, 1976). As concentrações de proteína nas correntes de retentado e permeado foram obtidas por uma curva de calibração elaborada com albumina de soro bovino. Todas as análises para esta análise foram realizadas em triplicata. O objetivo da análise foi determinar a capacidade da membrana em reter a proteína para os diferentes ensaios.

4.4.2 Potencial zeta

O potencial zeta da solução de ASB (2,5 g.L⁻¹ pH 6,5) foi medido utilizando-se uma célula capilar com dois eletrodos em um instrumento de dispersão de luz dinâmica (DLS) (Zetasizer Nano-S, Malvern Instruments, Reino Unido). As análises foram realizadas em triplicata.

4.5 Caracterizações das membranas

4.5.1 Ângulo de contato

O ângulo de contato foi medido pelo método da gota séssil, caracterizado por medições de ângulo de contato estático, usando um goniômetro RAMÉ – HART (modelo 250-F1). A análise foi realizada na Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e

Alimentos – EQA - UFSC. O ângulo de contato foi avaliado a partir de imagens digitalizadas usando um *software "ad-hoc"* de análise. Para realização das medidas foi usada uma seringa manual (mL), e o líquido utilizado foi água deionizada a 25 °C. Três medições foram realizadas para cada membrana. Os dados apresentados equivalem ao valor médio final.

4.5.2 Absorção de água na membrana

Os ensaios foram realizados imergindo as membranas controle e as modificadas em água ultrapura durante 12 h (WANG et al., 2015). As membranas foram pesadas antes e após a imersão, e a análise foi realizada em triplicata. A capacidade de absorver água foi calculada pela Equação 8 (WANG et al., 2015):

$$A (\%) = \left(\frac{m_f - m_i}{m_f} \right) \cdot 100$$

sendo A absorção de água na membrana [%]; m_i e m_f a massa da membrana seca e molhada, respectivamente.

4.5.3 Infravermelho com transformada de Fourier por Reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

As membranas controle e modificadas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com o método de reflexão total atenuada num espectrofotômetro (AGILENT TECHNOLOGIES modelo Cary 600), com janela de ZnSe, na Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - EQA/UFSC. A varredura foi realizada na faixa de número de onda entre 4500 e 500 cm^{-1} .

4.5.4 Potencial Zeta

A análise foi realizada em um analisador eletrocinético (Anton-Paar SurPASS) na Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos-EQA-UFSC. A análise de potencial zeta foi realizada empregando-se uma solução de KCl 1 mM. Coletou-se

diversos pontos na faixa de pH entre 3 a 10. O potencial zeta foi medido quatro vezes. Hidróxido de sódio foi utilizado para ajustar o pH da solução por titulação. Todas as medições do potencial de zeta foram realizados a 400 mbar e em temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizado no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos - CERMAT-UFSC, em um microscópio eletrônico de varredura (Modelo- HITACHI -TM3030). O equipamento opera com filamento de tungstênio à baixo vácuo, resolução variando de 3 – 4 nm de tensão, tensão de aceleração 0,5 a 30 kV e magnificação de 25 a 300.000 vezes. Para esta análise, as membranas foram recobertas com material condutivo (ouro) para possibilitar a visualização da sua superfície e assim verificar a camada incrustada na superfície da membrana.

5 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos após modificação das membranas de poli(éter sulfona) utilizando dopamina (DA) e polietilenoimina (PEI) em diferentes concentrações e diferentes condições experimentais. Para análise das propriedades das membranas modificadas, são apresentadas as caracterizações feitas para as membranas e o seu desempenho em ensaios de permeação.

5.1 Modificação da Membrana por deposição de DA/PEI

Para verificar a influência dos diferentes parâmetros de modificação avaliou-se a permeabilidade hidráulica de cada membrana (Figuras 14 e 15, a 50 e 25 °C, respectivamente). Os gráficos de fluxo vs. Diferença de pressão, utilizados para as medidas de permeabilidade são apresentados no Apêndice I. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Figura 11: Permeabilidade hidráulica inicial da membrana controle e das membranas modificadas, utilizando diferentes concentrações de DA:PEI, a 50 °C, após 2, 4 e 6 h de imersão.

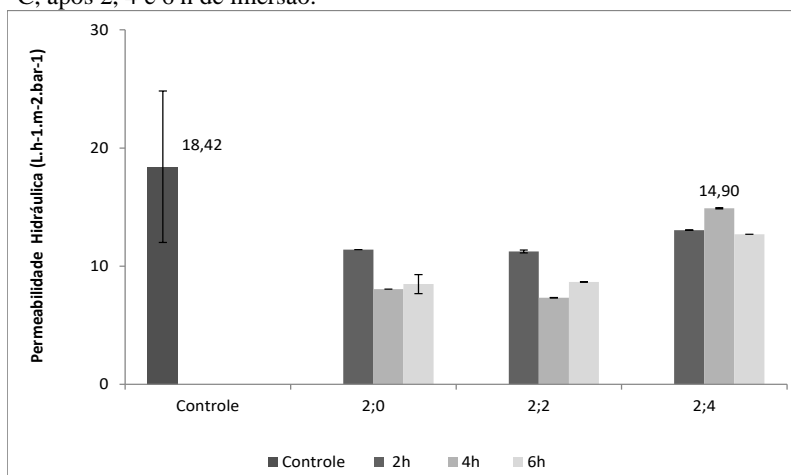
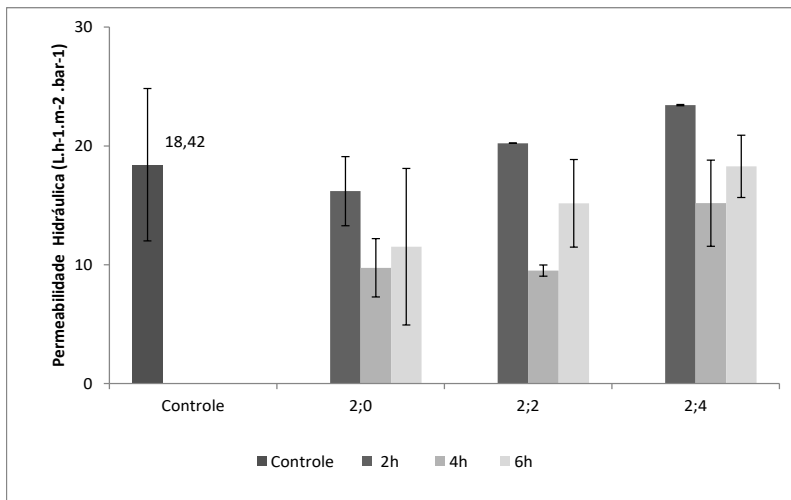


Figura 12: Permeabilidade hidráulica inicial da membrana controle e das membranas modificadas, utilizando diferentes concentrações de DA:PEI, a 25 °C, após 2, 4 e 6 h de imersão. °C, após 2, 4 e 6 h de imersão.



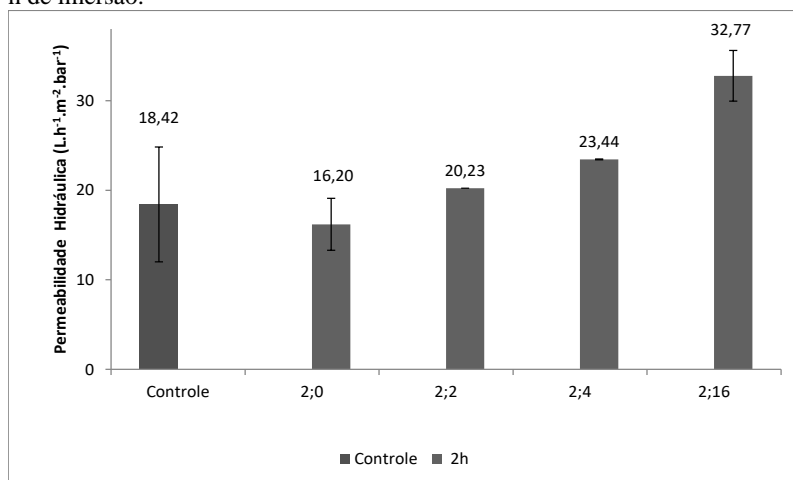
Observou-se que todas as membranas modificadas na maior temperatura avaliada (50°C), independente do tempo ou da concentração da solução de modificação, apresentaram uma permeabilidade hidráulica inferior à da membrana não modificada (membrana controle). Isto indica que a 50 °C pode ter ocorrido maior intrusão da solução nos poros da membrana, devido à menor viscosidade da solução, causando a obstrução dos poros da membrana, diminuindo assim a sua permeabilidade.

Com base nestes resultados, optou-se por diminuir a temperatura de modificação para 25 °C, mantendo-se as mesmas concentrações de PEI (0, 2 e 4 mg.mL⁻¹) e DA (2 mg.mL⁻¹) e os mesmos tempos de exposição (2, 4 e 6 h). Na Figura 15, pode-se observar que nos processos de modificação realizados a 25 °C, resultaram em membranas com maior permeabilidade hidráulica que a membrana controle; nas seguintes condições utilizando 2 mg.mL⁻¹ de PEI e 4 mg.mL⁻¹ de PEI, ambos com 2 h de imersão. Entretanto, para maiores tempos de imersão (4 e 6 h) durante a modificação, as permeabilidades

hidráulicas das membranas foram menores. Alguns autores observaram que membranas expostas a maiores tempos de deposição à solução de dopamina apresentaram menor fluxo de água, atribuindo esse efeito ao aumento da espessura da camada de PDA na superfície da membrana e, também, devido ao estreitamento e obstrução dos poros (KASEMSET et al., 2017; MCCLOSKEY et al., 2012).

Além disso, observou-se que o aumento na concentração de PEI ocasionou um aumento na permeabilidade hidráulica. Tendo em vista estes resultados, decidiu-se por realizar um teste de deposição da membrana no tempo de 2 horas, a 25 °C, utilizando uma maior concentração de PEI (16 mg.mL⁻¹), cujo resultado é apresentado na Figura 16.

Figura 13: Permeabilidade hidráulica inicial da membrana controle e das membranas modificadas, utilizando diferentes concentrações de DA:PEI, após 2 h de imersão.



Observa-se na Figura 16 que a maior permeabilidade hidráulica foi obtida empregando-se a maior concentração de PEI (16 mg.mL⁻¹), na concentração fixa de 2 mg.mL⁻¹ de DA, no tempo de 2 horas e na temperatura de 25 °C.

A maior permeabilidade hidráulica pode estar relacionada a um favorecimento da ocorrência de reações de adição de Michael e de base de Schiff, entre a DA e o PEI (YANG et al., 2016), na maior concentração de PEI, melhorando a hidrofiliabilidade das membranas.

Para avaliar melhor as modificações realizadas, as membranas obtidas com 2 h de imersão a 25 °C foram caracterizadas e o seu desempenho foi estudado.

5.2 Hidrofiliabilidade, Molhabilidade da Superfície e Desempenho da membrana.

5.2.1 Ângulo de Contato

Uma propriedade essencial da membrana é a molhabilidade superficial. Superfícies hidrofílicas melhoram as propriedades anti-incrustantes da membrana por promover maior permeação de água em uma pressão transmembrana baixa. Por esse motivo, avaliamos a molhabilidade da superfície da membrana através da medição estática do ângulo de contato da água nas membranas sem modificação e com tempo de revestimento de 2 h, a fim de selecionar aquela com a melhor molhabilidade superficial. Na Tabela 5 são mostrados os resultados dos ângulos de contato da membrana controle e das membranas modificadas por deposição de DA/PEI.

Tabela 4: Ângulo de contato de água ultrapura com a superfície das membranas modificadas com diferentes concentrações de DA:PEI com tempo de deposição de 2 h, a 25 °C.

Concentração DA:PEI (mg.mL ⁻¹)	Ângulo de Contato
0:0 (Controle)	98,0±0,9
2:0	88,4±0,6
2:2	71,2±1,3
2:4	70,0±0,6
2:16	67,3±1,6

Foi observado que a membrana controle apresenta característica de superfície hidrofóbica, com ângulo de contato com a água maior que 90° . Com a incorporação de grupos hidrofílicos - grupos amina e catecol – no processo de modificação houve diminuição do ângulo de contato, ou seja, melhora na molhabilidade da superfície. Para a membrana com deposição apenas de DA, embora tenha ocorrido diminuição da permeabilidade hidráulica, ocorreu diminuição de ângulo de contato na superfície em relação à membrana controle, diminuindo-se de $98,0^\circ$ para $88,4^\circ$. Observa-se que, aumentando a concentração de PEI ocorreu uma diminuição do ângulo de contato entre a superfície da membrana. Pode-se ainda verificar que a membrana PES 2:16 apresenta a melhor molhabilidade de superfície. Segundo LV et al. (2015), a PEI é um polímero mais hidrofílico que a PDA, logo a hidrofiliicidade superficial das membranas aumenta com a diminuição da razão PDA/PEI. Na Figura 17 foram ilustrados as imagens das gotas durante a realização do ângulo de contato.

Figura 14: Imagens da gota de água depositada na superfície das membranas. (a) membrana controle; e membranas modificadas com soluções de DA:PEI nas concentrações (b) $2:0 \text{ mg.mL}^{-1}$; (c) $2:2 \text{ mg.mL}^{-1}$; (d) $2:4 \text{ mg.mL}^{-1}$ e (e) $2:16 \text{ mg.mL}^{-1}$. As modificações da superfície da membrana foram realizadas com 2 h de tempo de deposição.



Yang et al. (2014) estudaram o efeito da permeabilidade hidráulica em membranas de polipropileno modificadas com deposição de DA/PEI. A molhabilidade dessas membranas foi avaliada por medidas de ângulo de contato com a água e os resultados observados, para as membranas com deposição de PDA, houve diminuição do ângulo de contato com o maior tempo de deposição; a membrana com deposição de 1h apresentou ângulo semelhante ao da membrana sem modificação (120°) e após 2 h de deposição da PDA o ângulo diminuiu para $31,4^\circ$. Esses autores atribuíram essa diminuição ao conjunto das

propriedades hidrofílicas da PDA e da estrutura porosa da membrana. Neste mesmo trabalho as membranas com deposição de PDA/PEI por 2 h, os resultados foram mais significativos e o ângulo de contato foi 0°.

No trabalho de Shi et al. (2016), com o objetivo de melhorar a capacidade hidrofílica e antibacteriana da membrana de PVDF, medidas de ângulo de contato dinâmico foram usadas para avaliar a hidrofílicidade da membrana. Os autores observaram que a membrana sem modificação mostrou baixa afinidade com a água, com um ângulo inicial de 80 ° e, após 120 s, de 70°. Nas membranas modificadas, houve uma diminuição no fluxo de água pura, mas mesmo assim a hidrofílicidade aumentou, de acordo com os ângulos de contato medidos. Na membrana modificada apenas com DA, o ângulo inicial foi de 44° e diminuiu até 0° em 25 s, enquanto que as membranas modificadas com DA/PEI apresentaram os melhores resultados, com ângulo inicial de 36°, chegando até 0° em 10s.

Considerando os resultados de permeabilidade hidráulica e ângulo de contato, apresentados nos itens 5.1 e 5.2.1, para investigar o desempenho anti-incrustante das membranas modificadas com DA e DA/PEI, e correlacionar com suas propriedades hidrofílicas, o restante do trabalho foi desenvolvido utilizando as membranas PES 2:0 e PES 2:16, além da membrana controle.

5.2.2 Absorção de água na membrana

As membranas controle e modificadas foram avaliadas em relação à absorção de água, e os resultados são apresentados na Tabela 6. Observa-se que houve maior ganho de massa com deposição da solução DA/PEI que na membrana controle, confirmando os resultados apresentados no ângulo de contato. A melhora da hidrofílicidade dos revestimentos é causada pela quantidade de grupos amina presentes na PEI, o que irá promover a reação de reticulação entre a PDA e o PEI (YANG et al., 2014).

Tabela 5: Absorção de água das membranas controle e modificadas com 2:0 mg.mL⁻¹ e 2:16 mg.mL⁻¹ de DA:PEI e 2 h de tempo de deposição.

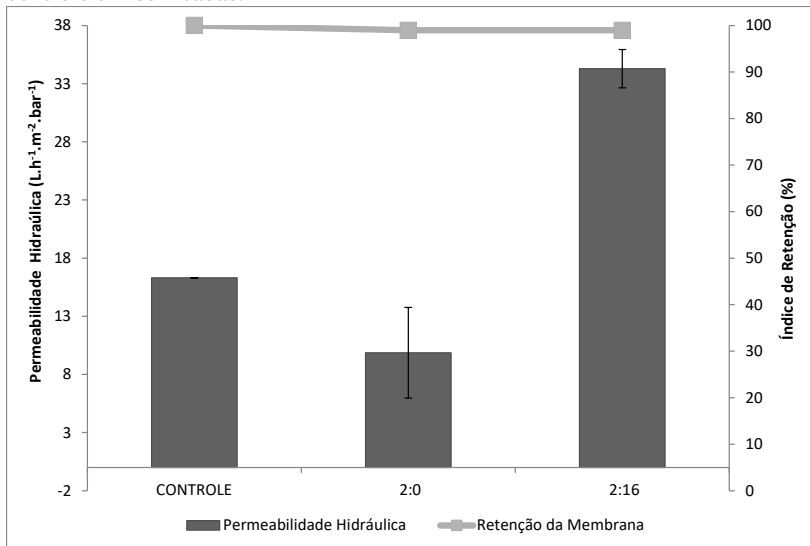
Membrana	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Ganho de massa (%)
Controle	0,120	0,222	84,3±0,1
PES 2:0	0,094	0,183	93,8±0,1
PES 2:16	0,110	0,228	108,3±0,1

Wang et al. (2015) verificaram a absorção de água em membrana de UF de PVDF modificadas com PDA e γ -(2,3-epoxipropoxi) propil metóxi silano (KH560) e observaram que o comportamento entre a membrana sem modificação e a revestida com PDA foram semelhantes, havendo pouca absorção de água à superfície. As membranas que foram modificadas com PDA e KH560 apresentaram maior absorção de água, sendo a membrana com maior proporção de KH560 a que apresentou o melhor resultado. Os resultados seguiram a tendência dos ângulos de contato apresentados pelas membranas, os autores consideraram que os revestimentos das membranas apresentaram uma excelente molhabilidade.

5.2.3 Desempenho das membranas na ultrafiltração

O fluxo de água foi medido como descrito no item 4.2.2, para avaliar o desempenho das membranas modificadas, e calculado utilizando a Equação 3, variando-se a pressão de 4 a 1 bar. Na Figura 18 são apresentados os resultados de permeabilidade hidráulica inicial e o coeficiente de retenção das membranas controle e modificadas.

Figura 15: Permeabilidade hidráulica e coeficiente de retenção das membranas controle e modificadas.



Na Figura 18 é mostrado que após o revestimento da membrana de poli (éter sulfona) com PDA por 2 h houve uma diminuição na permeabilidade à água pura, de 16,3 para 9,86 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido à mudança no tamanho dos poros e na porosidade da membrana. No entanto, a membrana 2:16 apresentou maior permeabilidade à água, 34,29 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, concordando com os resultados obtidos nas medidas de ângulo de contato e absorção de água que mostraram que houve um aumento na hidrofiliicidade em relação à membrana controle. Observa-se que esse aumento na hidrofiliicidade ocorreu na membrana com maior quantidade de PEI, que é o responsável por desarranjar as interações não covalentes entre os agregados da PDA e, conseqüentemente, melhorar a hidrofiliicidade da superfície onde ocorreu a deposição (YANG et al., 2016).

Apesar dos fluxos de água pura terem sido diferentes para as três membranas estudadas, as retenções das membranas foram maiores que 99% para os três casos, mostrando que a modificação da membrana não diminuiu sua capacidade de reter moléculas de ASB. Lv et al. (2015) em estudos para retenção de sais com membranas de

nanofiltração observou que o aumento na quantidade de PEI na superfície aumentava a quantidade de retenção da membrana, esse comportamento pode ser observado pela mudanças na hidrofiliicidade da superfície da membrana.

Yang et al. (2014) apresentou resultados semelhantes aos apresentados nessa pesquisa utilizando revestimentos de PDA e PEI em membranas de microfiltração, os melhores resultados de permeabilidade foram obtidos nas membranas com deposição por 2 h de PDA/PEI e as membranas de PDA apresentaram permeabilidade baixa.

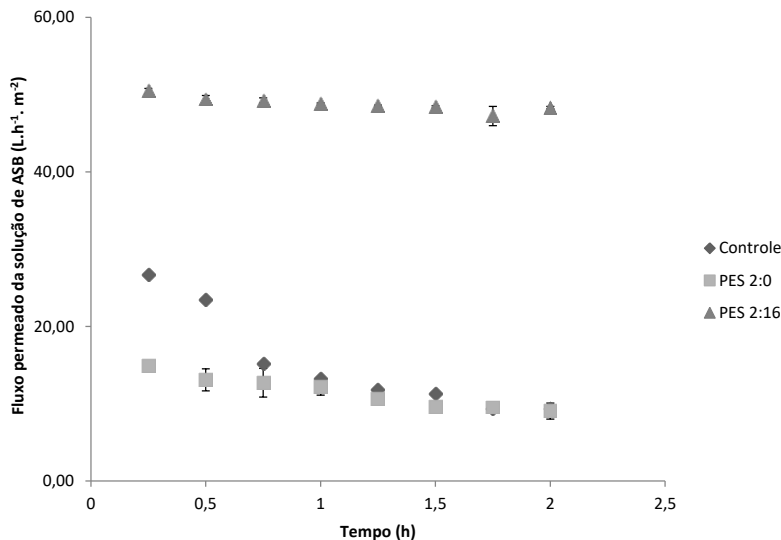
Estudo da modificação de superfície de duas membranas de PES com tamanhos de poros diferentes (PES 20 e PES 2) com revestimentos de polidopamina e enxertia de polietilenoglicol, mostraram que a membrana que possuía maior tamanho de poro foi a que teve maior redução de fluxo de água, 80% para modificação com PDA e 92% para PDA-g-PEG, enquanto que a membrana com poro menor apresentou redução de fluxo de 22% e 65%, respectivamente (LI et al., 2014).

Observa-se que para todos os casos relatados as membranas revestidas/depositadas apenas com PDA têm menor fluxo que as membranas originais, e que as membranas modificadas com PDA/PEI apresentam fluxo geralmente maior em relação às demais. Isso pode ser explicado pelo fato dos grupos amina do PEI reagirem com a DA auxiliando na polimerização da PDA e melhorando a hidrofiliicidade das membranas. Assim como verificado por Yang et al. (2014).

5.2.4 Fluxo permeado da solução de albumina de soro bovino (ASB)

Com o propósito de avaliar a propriedade anti-incrustante das membranas modificadas com DA/PEI, utilizou-se a albumina de soro bovino (ASB) como proteína modelo para ultrafiltração (Figura 19).

Figura 16: Fluxo permeado da solução de ASB ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$), utilizando pressão de 4 bar.



De acordo com a Figura 19, observa-se que o ABS aderiu e adsorveu rapidamente na superfície da membrana controle, o que levou à redução do fluxo, chegando a apenas $9,05 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Na membrana modificada apenas com DA, o fluxo inicial foi menor que o fluxo da membrana controle, sendo que após 1 h, os valores de fluxos se equipararam à membrana sem modificação. Durante a modificação pode ter ocorrido bloqueio dos poros pela deposição de DA, o que aumenta a possibilidade de gerar incrustação por bloqueios de poros pela proteína. A membrana 2:16 foi a que apresentou maior fluxo da solução de ASB. Este comportamento está associado à alta capacidade hidrofílica apresentada pela membrana, o que aumentou o fluxo de água e dificultou a adsorção de ASB, de modo que o decaimento do fluxo da solução de ASB foi muito pequeno, quase imperceptível.

Shi et al. (2016) sugeriu que ocorreu a formação de uma camada de água na superfície da membrana modificada, o que favoreceu a aumento do fluxo de permeado na membrana 2:16, o que consequentemente dificultou a incrustação pela proteína. E que na membrana controle isso houve uma incrustação rápida, devido sua

natureza hidrofóbica, sendo esse o principal contribuinte para incrustação com o ASB.

Confirmando os resultados aqui reportados trabalho realizado por Yang et al. (2016), observaram que membranas que utilizam PDA e PEI apresentam maior fluxo de permeado e melhor resistência à incrustações que membranas sem modificações.

Em estudos semelhantes aos realizados neste trabalho, os autores avaliaram a propriedade anti-incrustante das membranas modificadas apenas com PDA onde foi utilizada como proteína modelo o ASB, em ambos os trabalhos observou-se que houve uma melhora no fluxo de permeado em relação à membrana controle (CHENG et al., 2012; ZHOU et al., 2014), os resultados nesta pesquisa mostram que a membrana modificada apenas com PDA apresenta o mesmo comportamento da membrana sem modificação, visto que a maior parte da proteína foi adsorvida.

Diante do apresentado, observou-se que apenas a deposição com dopamina não foi suficiente para que ocorresse uma menor adesão de proteína à superfície, e que a incorporação de um novo polímero com maior propriedade hidrofílica melhorou a característica anti-*fouling* da membrana.

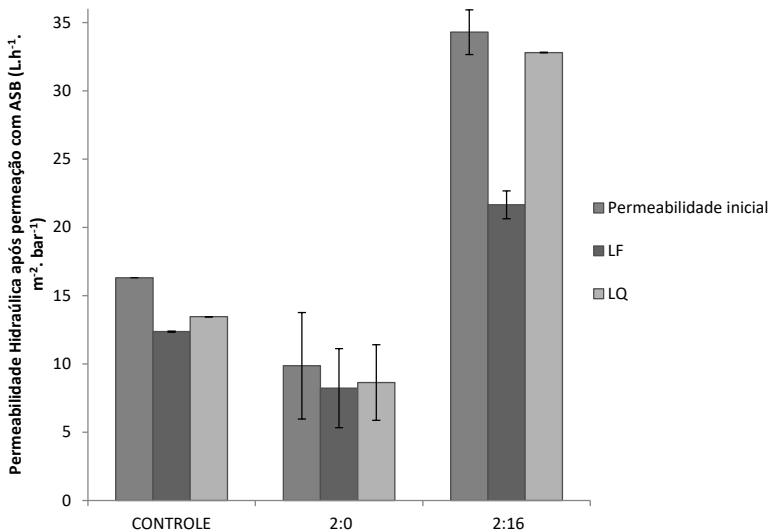
5.2.5 Permeabilidade hidráulica após permeação do ASB

Medidas de permeabilidade foram realizadas após os procedimentos de limpeza física e química das membranas com a finalidade de avaliar o efeito da modificação da superfície após ter sido utilizada na UF. Neste procedimento, depois da ultrafiltração da solução de ABS, inicialmente foi realizada a limpeza física, seguida da medida de permeabilidade e logo após realizou-se a limpeza química, seguida novamente da medida de permeabilidade (conforme esquematizado na Figura 13). O procedimento de limpeza física visa remover solutos que estão aderidos fracamente à membrana (polarização por concentração); a limpeza química realizada com soluções ácidas, alcalinas e tampão, conforme descrito no item 4.2.2, é capaz de remover solutos aderidos fortemente à membrana (*fouling*). O mesmo procedimento foi usado para a análise da recuperação da permeabilidade da membrana após a UF de ABS no ensaio controle.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20. Houve aumento nos valores de permeabilidade hidráulica e, como consequência a

recuperação da permeabilidade inicial da membrana após a modificação da superfície membrana.

Figura 17: Recuperação da permeabilidade da membrana controle e modificada de DA:PEI, após a UF de ASB ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$) em pH 6,5, seguida de limpeza física e química



O percentual de recuperação da permeabilidade das membranas foi calculado utilizando as Equações 5 e 6, para limpeza física e química, respectivamente. Observou-se maior recuperação da permeabilidade após a limpeza química, sendo 83% para a membrana controle, 91% para a PES 2:0 e 98% para a PES 2:16, ou seja, a membrana modificada com PEI foi a que apresentou maior recuperação. Quando aplicada apenas a limpeza física, a membrana modificada somente com DA (PES 2:0) apresentou maior recuperação de permeabilidade, de 85%, em relação à membrana controle (76%).

É evidente que os procedimentos de limpeza apresentaram maior eficiência para as membranas modificadas, principalmente para a que apresentava polietilenoimina na superfície. Nesta membrana, após a

limpeza química, o fluxo de água praticamente retorna ao fluxo inicial, indicando que as incrustações causadas pela proteína não são completamente irreversíveis. A alta hidrofiliabilidade da PEI explica porque ocorre menos incrustação causada pela proteína, já que essa tem características hidrofóbicas e interage menos com superfícies hidrofílicas. Para processos industriais, valores como esses são promissores, pois com a maior eficiência do processo de limpeza, pode-se economizar tempo e reduzir o uso de soluções para limpeza, além da melhoria no processo de filtração.

Shi et al. (2016) e Yang et al. (2016) em estudos sobre a modificação de membranas com polímeros base diferentes utilizando a DA/PEI para modificação, observaram que os valores de taxa de recuperação dessas membranas eram cerca de 70%, inferiores aos valores encontrados na presente pesquisa, o que pode-se ser atribuído a membrana apresenta propriedades anti-incrustantes.

Cheng et al. (2012), na filtração de solução de ASB em membranas de poli (éter sulfona) modificadas com PDA, observaram após três ciclos de UF que a membrana modificada (PES – c – PDA) apresentou uma recuperação do fluxo de 83,4%, enquanto que a membrana de poli (éter sulfona) sem modificação apenas 36%. Os autores concluíram que a camada revestida pela PDA tem propriedades anti-fouling.

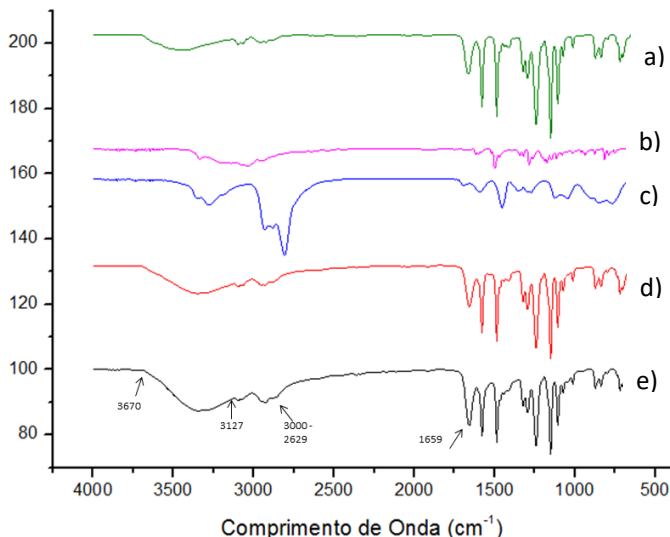
5.3 Caracterizações das membranas

5.3.1 Análise da estrutura química da superfície da membrana

O FTIR – ATR foi utilizado para analisar a estrutura química da membrana de PES modificada com diferentes razões de concentração de DA:PEI. Os resultados são mostrados na Figura 21.

O espectro da membrana de poli (éter sulfona) mostra que, a ampla absorvância entre 3670 e 3127 cm^{-1} é derivada de vibrações N-H e o pico largo em 3358 cm^{-1} é derivado das vibrações O-H, o que indica que houve interação da superfície com os novos polímeros que foram depositados. Recentemente, Shi et al. (2016) atribuíram a absorvância observada na faixa de 3200-3600 cm^{-1} em membranas modificadas com soluções de DA/PEI ao hidrogênio ligado a amins e/ou vibrações de grupos O-H, indicando um revestimento bem sucedido de dopamina na superfície.

Figura 18: ATR-FTIR (a) membrana controle; (b) DA; (c) PEI; (d) membrana modificada DA:PEI (2:0 mg.mL⁻¹) e (e) membrana modificada DA:PEI (2:16 mg.mL⁻¹). As modificações das membranas foram realizadas com 2 h de tempo de deposição.



No intervalo 3000-2629 cm⁻¹ após a deposição de DA ou DA/PEI na superfície da membrana surge uma banda de intensidade baixa, tornando-se mais perceptível após a deposição do PEI, indicado a presença de grupos CH de anel aromáticos e CH₂.

Observa-se que em 1659 cm⁻¹, após a adição de PEI, aumenta a intensidade do pico, geralmente atribuído a vibrações C=N que ocorre entre o PDA e a PEI na reação de Schiff. Alterações nos picos em torno de 1600 cm⁻¹ são atribuídas às reações de base de Schiff que ocorrem entre a DA e o PEI. Mudanças como essas foram observadas por Yang et al. (2016), em que após a deposição de PEI ocorreu um aumento na intensidade do pico em 1610 cm⁻¹.

Os resultados acima apresentados mostram que a modificação na superfície da membrana com deposição de solução de DA/PEI alterou a superfície da membrana, porém picos da membrana sem modificação se sobrepõem aos picos característicos da ocorrência de reações entre a DA e o PEI dificultando a análise dos resultados.

Cheng et al. (2012) analisaram a deposição de PDA em membranas de PES e observaram o aparecimento de uma banda entre 3600 e 3100 cm^{-1} , que eles atribuíram as vibrações de alongamento dos grupos NH e OH. Na banda 1610 cm^{-1} aparece um pico de maior intensidade, sendo que alongamentos nesse comprimento de onda são atribuídos às vibrações C=C do anel aromático e das vibrações de dobragem N-H. Os autores atribuíram essas alterações verificou-se que o revestimento foi bem-sucedido.

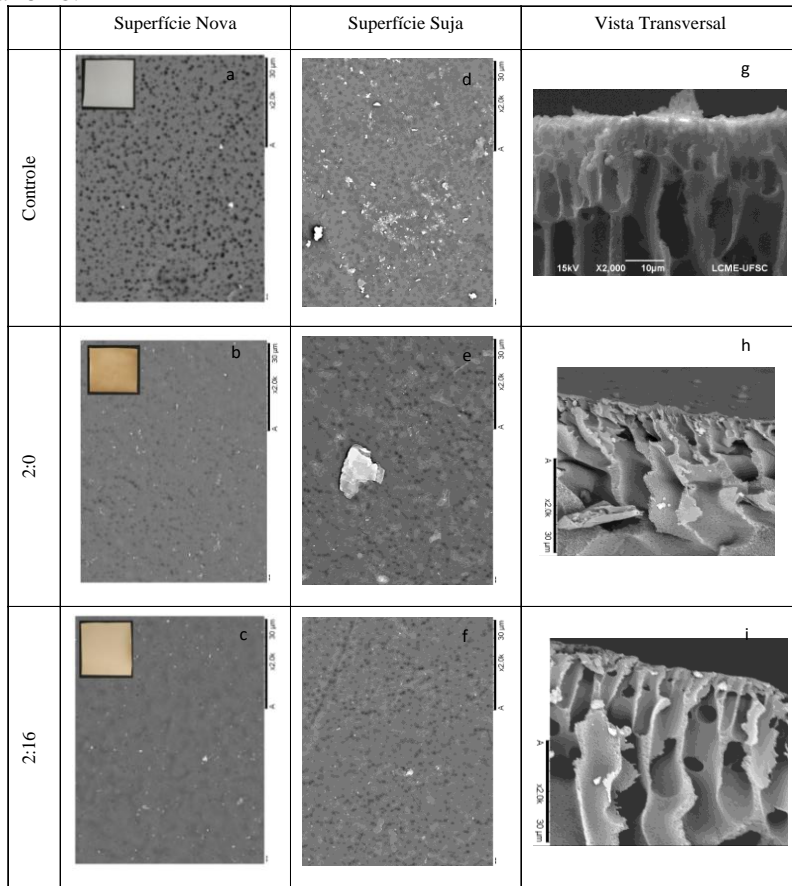
Recentemente Yang et al. (2016) realizaram um estudo feito sobre a proporção em massa de PEI utilizada na co-deposição com dopamina na superfície da membrana de polipropileno, e observaram que a absorção máxima é atingida numa menor proporção de DA/PEI na solução, mostrando que os resultados se contradizem com o ganho de peso com a adição de PEI. Eles observaram que isso ocorre porque mais PDA se deposita na superfície da membrana quando a quantidade de PEI é baixa.

Outros autores (Li et al., 2014) não conseguiram visualizar diferenças nos espectros de FTIR das membranas antes e após a modificação com PDA e PEG, devido à pequena espessura da camada de recobrimento formada, resultando em uma baixa intensidade de absorção dos grupos funcionais do recobrimento.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) com diferentes ampliações foi utilizada para observar a morfologia da superfície das membranas (Figura 22).

Figura 19: Imagens de MEV da membrana controle, membrana modificada com DA:PEI (2:0 mg.mL⁻¹) e membrana modificada DA:PEI (2:16 mg.mL⁻¹). As modificações das membranas foram realizadas com 2 h de tempo de deposição, a 25 °C.



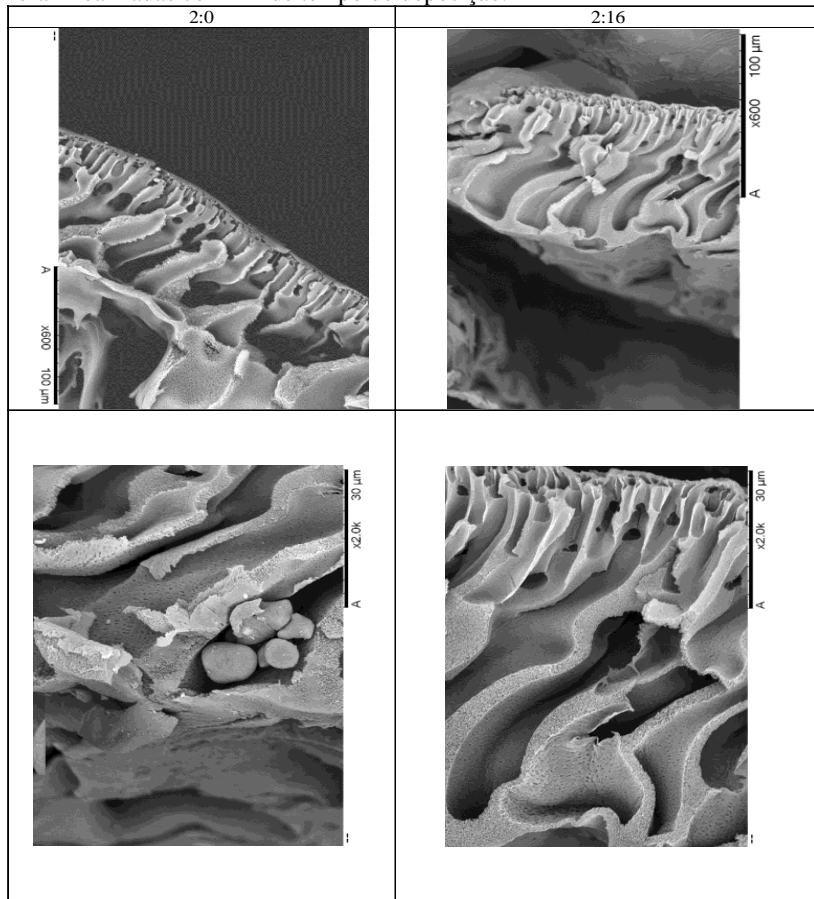
Pode-se observar que a membrana de PES controle apresenta poros aparentes. No entanto, após a modificação das membranas ocorreu uma diminuição desses poros, que pode ter sido ocasionado pela deposição de DA na superfície e dentro dos poros. Observa-se que na membrana com DA (PES 2:0) houve partículas agregadas à superfície e dentro dos poros. Isso indica que durante o mecanismo de polimerização

da DA ocorreu a formação de nanopartículas de agregados na camada revestida sob o filme de PDA que foi formado. Cheng et al. (2012) reportaram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho na modificação de superfície da membrana de PES com deposição de PDA durante 2, 8 e 24 h. Estes autores observaram que os componentes agregados à superfície aumentaram de tamanho com o aumento do tempo de revestimento. Ainda foi observado nos cortes transversais que houve um aumento na espessura do revestimento da membrana com o aumento do tempo de deposição de 2 h para 8 h.

Na membrana revestida com DA/PEI (PES 2:16) pode-se ter ocorrido uma diminuição da quantidade de poros, porém isso não dificultou o desempenho da membrana como mostrado nos resultados anteriores. Neste caso, o que foi determinante para o bom desempenho da membrana foi à melhoria da hidrofiliabilidade apresentada. As partículas agregadas à superfície que após a adição da PEI diminuem, são agregados de PDA. A PEI dificulta as interações não covalentes da PDA, incluindo formação de ligações de hidrogênio e de estruturas π - π (Yang et al., 2014).

As Figuras 22 (d, e, f) mostram as superfícies das membranas sujas com a solução de ASB. Observa-se que a membrana PES controle está completamente suja com a proteína, justificando a diminuição rápida de fluxo ocorrida durante a permeação da solução. A membrana revestida com DA (PES 2:0) não apresentou tantas incrustações na superfície. Porém, durante a permeação da solução de ASB, o fluxo assemelha-se ao apresentado pela membrana sem modificação. A morfologia da superfície da membrana modificada com DA/PEI (PES 2:16) apresentou consonância com os resultados de fluxo da solução de proteína e de recuperação do fluxo, mostrando que a camada revestida por DA/PEI comporta-se como uma superfície anti-incrustante. Para confirmar que a incrustação que ocorreu na membrana 2:16 foi mínima, a Figura 23 mostra o corte transversal das membranas modificadas (2:0 e 2:16) após ultrafiltração com ASB, sem que tenha ocorrido nenhum procedimento de limpeza.

Figura 20: Cortes transversais das membranas modificadas com DA:PEI (2:0 mg.mL^{-1}) e da membrana modificada DA:PEI (2:16 mg.mL^{-1}) antes e após o processo de UF com solução de ASB (2,5 g.L^{-1}). As modificações da membrana foram realizadas com 2 h de tempo de deposição.



5.3.4 Potencial Zeta de Superfície

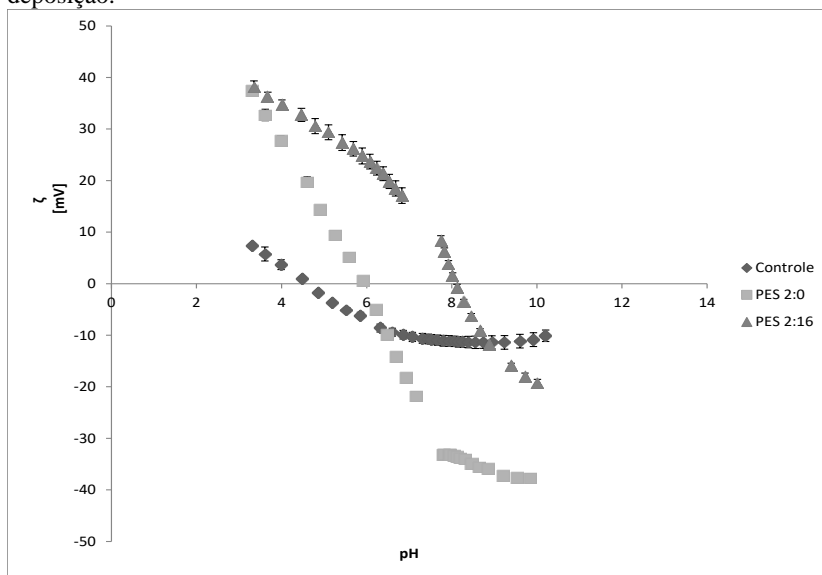
Avaliar as cargas das superficiais tem se tornado um propósito nos processos de separação com membrana, pois os efeitos dielétricos podem ajudar a elucidar as causas de rejeição e incrustação de solutos (THOMAS et al., 2017; ZIN et al., 2016). Na Figura 24 são apresenta os

resultados de potencial zeta da membrana de poli (étersulfona) (controle) variando entre pH (3-10) e o efeito causado pela modificação da superfície dessa membrana por soluções de DA e DA/PEI.

Observa-se que a membrana de PES sem modificação na superfície apresentou ponto isoelétrico aproximadamente em pH 4,5, e que em pH 8,5 (utilizado na etapa de modificação da membrana), o potencial zeta é negativo, o que facilita a co-deposição de DA e PEI. Zin et al. (2016) reportaram que, como no presente trabalho, a membrana de PES sem modificação apresentou, a pH básico, potencial zeta negativo. Após deposição de DA/PEI na superfície da membrana, observou-se mudanças no ponto isoelétrico, que se desloca para pH maior: aproximadamente 5,9 para a membrana PES 2:0 e cerca de 8,0 para a membrana PES 2:16

O ponto isoelétrico é um dos indicadores dos grupos funcionais presentes na superfície (LUXBACHER, 2014). O aumento no ponto isoelétrico e no potencial zeta da membrana modificada indica a presença de grupos amina em sua superfície.

Figura 21: Potencial zeta da superfície das membranas controle e modificadas com DA:PEI (2:0 mg.mL⁻¹) e DA:PEI (2:16 mg.mL⁻¹) e 2 h de tempo de deposição.



Lv et al. (2016), modificaram membranas de nanofiltração com co-deposição de dopamina e polietilenimina seguidas de reticulação, observaram que as membranas modificadas com PDA/PEI tiveram um aumento no potencial zeta, atribuindo isso às reações de hidrólise dos grupos amina da PEI. Após a reticulação, houve uma redução das cargas devido às reações entre o grupo amina e o grupo aldeído, por meio de mecanismos de base de Schiff. Observou-se também que em pH 6,0 as membranas estão carregadas positivamente, e mesmo assim, houve baixa adsorção de Lisozima e ASB nos experimentos de permeação.

A influência do fenômeno de incrustação nas membranas controle e modificadas pode ser analisada pelo potencial zeta, visto que este fornece informações quanto à carga da superfície das membranas e da solução e, por consequência, a afinidade entre ambos. Analisando os resultados em pH 6,5; o mesmo da solução de ASB utilizada ($\zeta -24,20$); observa-se que a membrana modificada PES 2:0 apresentou mesmo potencial zeta da membrana PES sem modificação ($\zeta -9,88$). Já na membrana PES 2:16 houve um aumento do potencial zeta ($\zeta +19,83$) neste pH. Esperava-se que quando a superfície e a solução de permeação das membranas exibissem cargas iguais haveria uma maior repulsão entre as cargas. Porém a alta hidrofiliabilidade da membrana 2:16 exerceu um comportamento predominante para inibir as incrustações causadas com o ASB, mesmo com cargas opostas.

Resultados semelhantes foram reportados por Shi et al. (2016) quando avaliaram o potencial zeta de membranas de PVDF modificadas com DA e PEI permeadas com solução de ASB em pH 7,0. Esses autores observaram que as membranas que apresentaram maiores incrustações de ASB foram as que tinham a mesma carga da solução, e que a hidrofiliabilidade da superfície da membrana modificada com PEI apresentou papel dominante à menor incrustação de ASB.

6 CONCLUSÕES

A membrana de ultrafiltração de poli (éter sulfona) sofreu modificação na superfície baseada no método *mussel-inspired*, empregando polímeros hidrofílicos, DA e PEI.

Foram realizados testes de tempo de imersão, temperatura de reação e concentração de reagentes (DA e PEI) nas membranas modificadas. Conclui-se que as membranas expostas a menor temperatura e tempo de imersão apresentam melhores resultados para permeabilidade hidráulica. De acordo com esses resultados as membranas foram avaliadas para molhabilidade superficial, e observou-se que com uma maior concentração DA:PEI (2:16) tem a maior molhabilidade de superfície.

O desempenho das membranas foram avaliados pela ultrafiltração da solução do ASB ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$) as membranas controle e 2:0 incrustaram rapidamente, enquanto que o fluxo de permeado na membrana 2:16 foi elevado, o que mostra a melhora na propriedade anti-incrustante da membrana. Além disso, esta membrana apresentou recuperação de 98% da permeabilidade inicial, após a ultrafiltração com o ASB, seguida de limpeza química.

Conclui-se, portanto que o que dificultou o contato da proteína com a membrana foi o surgimento de uma camada de hidratação na superfície da membrana durante o processo de modificação, diminuindo a incrustação. A membrana modificada com DA e PEI mostra ser uma boa alternativa para concentrar soluções proteicas, visto que essa apresentou um melhor desempenho do processo de ultrafiltração da solução.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificar membranas de diferentes polímeros-base pelo método mussel-inspired;
- Modificar membrana cerâmica pelo método mussel-inspired;
- Estudar novas composições e associações de diferentes polímeros hidrofílicos;
- Utilizar técnicas físicas (ultrassom, plasma, etc) como pré-tratamento nas modificações químicas;
- Avaliar o desempenho da membrana modificada com outras soluções proteicas;
- Realizar ciclos de UF com as membranas modificadas para avaliar a eficiência do recobrimento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFKHAM, S.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Reducing fouling of polyethersulfone microfiltration membranes by corona air plasma. v. 3994, n. May, 2016.

ALMECIJA, M. C.; MARTINEZ-FEREZ, A.; GUADIX, A.; PAEZ, M. P.; GUADIX, E. M. Influence of the cleaning temperature on the permeability of ceramic membranes. **Desalination**, v. 245, n. 1–3, p. 708–713, 2009.

ATRA, R.; VATAI, G.; BEKASSY-MOLNAR, E.; BALINT, A. Investigation of ultra- And nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 3, p. 325–332, 2005.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2. Ed. California: McGraw-Hill, 545p, 2004.

BALL, V; FRARI, D. D; TONIAZZO, V; RUCH, D. Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: Insights in the polydopamine deposition mechanism. **J. Colloid Interface Science**, v. 386, p. 366–372, 2012.

CANCINO-MADARIAGA, B.; RUBY, R.; ASTUDILLO CASTRO, C.; SAAVEDRA TORRICO, J.; LUTZ RIQUELME, M. Analysis of the Membrane Fouling Mechanisms Involved in Clarified Grape Juice Ultrafiltration Using Statistical Tools. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. January 2012, p. 4017–4024, 2012.

CHENG, C.; LI, S.; ZHAO, W.; WEI, Q.; NIE, S.; SUN, S.; ZHAO, C. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. **Journal of Membrane Science**, v. 417–418, p. 228–236, 2012.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster. Technomic Publishing Company. 527 p. 1998.

CODAY, B. D.; LUXBACHER, T.; CHILDRESS, A. E.; ALMARAZ, N.; XU, P.; CATH, T. Y. Indirect determination of zeta potential at high ionic strength: Specific application to semipermeable polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 478, p. 58–64, 2015.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M. The influence of natural organic matter and cations on fouled nanofiltration membrane effective molecular weight cut-off. **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1–2, p. 155–163, 2009.

CORBATÓN-BÁGUENA, M. J.; ÁLVAREZ-BLANCO, S.; VINCENT-VELA, M. C. Cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA by means of saline solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 1–10, 2014.

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 vegetable oils: A review. **Food Research International**, v. 42, p. 536–550, 2009.

CUARTAS-URIBE, B; ALCAINA-MIRANDA, M. I; SORIANO-COSTA, E; MENDOZA-ROCA, J.A; IBORRA-CLAR, M. I; LORA-GARCÍA, J. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nano filtration. **Desalination**, v. 241, n. 1–3, p. 244–255, 2009.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

FANG, B.; LING, Q.; ZHAO, W.; MA, Y.; BAI, P.; WEI, Q.; LI, H.; ZHAO, C. Modification of polyethersulfone membrane by grafting bovine serum albumin on the surface of polyethersulfone/poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) blended membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 329, n. 1–2, p. 46–55, 2009.

GAO, A.; LIU, F.; XUE, L. Preparation and evaluation of heparin-immobilized poly (lactic acid) (PLA) membrane for hemodialysis. v. 452, p. 390–399, 2014.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. p. 180, 2006.

HENRY, C.; BRANT, J. A. Mechanistic analysis of microfiltration membrane fouling by buckminsterfullerene (C60) nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 415–416, p. 546–557, 2012.

JIANG, J; ZHU, L; ZHU, L; ZHU, B; XU, Y. Surface Characteristics of a Self-Polymerized Dopamine Coating Deposited on Hydrophobic Polymer Films. **Langmuir**, v. 27 (26), p. 14180–14187, 2011.

JIANG, W.; WEI, Y.; GAO, X.; GAO, C.; WANG, Y. An innovative backwash cleaning technique for NF membrane in groundwater desalination: Fouling reversibility and cleaning without chemical detergent. **Desalination**, v. 359, p. 26–36, 2015.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use**. Elsevier Advanced Technology, 2003. 318p.

KASEMSET, S.; LEE, A.; MILLER, D. J.; FREEMAN, B. D.; SHARMA, M. M. Author's personal copy Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil / water separation. v. 426, p. 208–216, 2013.

KASEMSET, S.; WANG, L.; HE, Z.; MILLER, D. J.; KIRSCHNER, A.; FREEMAN, B. D.; SHARMA, M. M. Influence of polydopamine deposition conditions on hydraulic permeability, sieving coefficients, pore size and pore size distribution for a polysulfone ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 522, p. 100–115, 2017.

LEE, H.; DELLATORE, S. M.; MILLER, W. M.; MESSERSMITH, P. B. NIH Public Access. **October**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 2007.

LEE, H.; RHO, J.; MESSERSMITH, P. B. Facile conjugation of biomolecules onto surfaces via mussel adhesive protein inspired coatings. **Advanced Materials**, v. 21, n. 4, p. 431–434, 2009.

LEE, K.; MATTIA, D.; SELECTIVITY-PERMEABILITY, C. Peng Monolithic Nanoporous Alumina Membranes for Ultrafiltration

Applications: and Fouling Studies. **J. Membr. Sci.**, v. 435, p. 52–61, 2013.

LEITE, J. G. Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património. n. 20805011, p. 76, 2008.

LI, F.; MENG, J.; YE, J.; YANG, B.; TIAN, Q.; DENG, C. Surface modification of PES ultra filtration membrane by polydopamine coating and poly (ethylene glycol) grafting : Morphology , stability , and anti-fouling. v. 344, p. 422–430, 2014.

LI, F.; YE, J.; YANG, L.; DENG, C.; TIAN, Q.; YANG, B. Surface modification of ultrafiltration membranes by grafting glycine-functionalized PVA based on polydopamine coatings. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 301–309, 2015.

LIU, Q.; HUANG, B.; HUANG, A. Polydopamine-based superhydrophobic membranes for biofuel recovery. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11970–11974, 2013.

LIU, Y.; ZHANG, S.; WANG, G. The preparation of antifouling ultra filtration membrane by surface grafting zwitterionic polymer onto poly (arylene ether sulfone) containing hydroxyl groups membrane. **Des.**, v. 316, p. 127–136, 2013.

LUJÁN-FACUNDO, M. J.; MENDOZA-ROCA, J. A.; CUARTAS-URIBE, B.; ÁLVAREZ-BLANCO, S. Evaluation of cleaning efficiency of ultrafiltration membranes fouled by BSA using FTIR-ATR as a tool. **Journal of Food Engineering**, v. 163, p. 1–8, 2015.

LUXBACHER, T. **The zeta guide**: principles of the streaming potential technique. 1. ed. Anton Paar GmgH, 2014.

LV, Y.; YANG, H.; LIANG, H.; WAN, L.; XU, Z. Nano filtration membranes via co-deposition of polydopamine / polyethylenimine followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 50–58, 2015.

MCCLOSKEY, B. D.; PARK, H. B.; JU, H.; ROWE, B. W.; MILLER,

D. J.; CHUN, B. J.; KIN, K.; FREEMAN, B. D. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3472–3485, 2010.

MCCLOSKEY, B. D.; PARK, H. B.; JU, H.; ROWE, B. W.; MILLER, D. J.; FREEMAN, B. D. A bioinspired fouling-resistant surface modification for water purification membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 413–414, p. 82–90, 2012.

MCCLOSKEY BD. **Novel surface modifications and materials for fouling resistant water purification membranes**. [s.l.] University of Texas, 2009.

MOGHIMIFAR, V.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Surface modification of polyethersulfone ultra filtration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles. v. 461, p. 69–80, 2014.

MOKHTARI, S.; RAHIMPOUR, A.; SHAMSABADI, A. A.; HABIBZADEH, S.; SOROUSH, M. Enhancing performance and surface antifouling properties of polysulfone ultrafiltration membranes with salicylate-alumoxane nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 393, p. 93–102, 2017.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. 564 p..

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology, center for membrane science and technology**, University of Twente, The Netherlands, 2000.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane Separations Technology: Principles and Applications**. Elsevier Science B.V, 1999. 731 p.

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.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE A. M. **Handbook of**

membrane separations : chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications. Taylor & Francis Group, 2009. 1210 p.

PADAKI, M.; SURYA MURALI, R.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; HILAL, N.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197–207, 2015.

PALACIO, L.; HO, C. C.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A.; ZYDNEY, A. L. Fouling with protein mixtures in microfiltration: BSA-lysozyme and BSA-pepsin. **Journal of Membrane Science**, v. 222, n. 1–2, p. 41–51, 2003.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas.** Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997..

RANA, D.; MATSUURA, T. <Surface Modifications for Antifouling Membranes.pdf>. p. 2448–2471, 2010.

REZZADORI, K.; SERPA, L. PENHA, F.M.; PETRUS, R.R.; PETRUS, J. C. . Crossflow microfiltration of sugarcane juice – effects of processing conditions and juice quality. **Food Science and Technology**, v. 34, p. 210–217, 2014.

ROBINSON, S.; ABDULLAH, S. Z.; BÉRUBÉ, P.; LE-CLECH, P. Ageing of membranes for water treatment: Linking changes to performance. **Journal of Membrane Science**, v. 503, p. 177–187, 2016.

SADEGHI, I.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A.; DABIR, B.; FATHIZADEH, M. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 430, p. 24–36, 2013.

SALAH, A.; ABBASI, M.; MOHAMMADI, T. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling. **Desalination2**, v. 251, p. 153–160, 2010.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o**

tratamento de água, esgoto e água de reuso. [s.l: s.n.].

SCHULZE, A.; MARQUARDT, B.; KACZMAREK, S.; SCHUBERT, R.; PRAGER, A.; BUCHMEISER, M. R. Electron Beam-Based Functionalization of Poly(ethersulfone) Membranes. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 31, n. 5, p. 467–472, 2010.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes. Introduction to Membranes Separations.** [s.l: s.n.].

SHI, H.; XUE, L.; GAO, A.; FU, Y.; ZHOU, Q.; ZHU, L. Fouling-resistant and adhesion-resistant surface modification of dual layer PVDF hollow fiber membrane by dopamine and quaternary polyethyleneimine. **Journal of Membrane Science**, v. 498, p. 39–47, 2016.

SILVA, F.C. **Aplicação de membranas poliméricas para obtenção de licopeno concentrado a partir de polpa de mamão (*Carica papaya* L.).** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

THERMO NICOLET. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2001.

TITZE, B.; GENOUD, C. Volume scanning electron microscopy for imaging biological ultrastructure. **Biology of the Cell**, v. 108, n. 11, p. 307–323, 2016.

TONY E. THOMAS, SAIF AL AANI, DARREN L. OATLEY-RADCLIFFE*, PAUL M. WILLIAMS, N. H. Laser Doppler Electrophoresis and electro-osmotic flow mapping: A novel methodology for the determination of membrane surface zeta potential. **Journal of Membrane Science**, v. 523, p. 524–532, 2017.

VU, H. T.; SHIMANOUCI, T.; ISHIKAWA, D.; MATSUMOTO, T.; YAGI, H.; GOTO, Y.; UMAKOSHI, H.; KUBOI, R. Effect of liposome membranes on disaggregation of amyloid fibrils by dopamine. **Biochemical Engineering Journal**, v. 71, p. 118–126, 2013.

WANG, Z.; LAU, C.; ZHANG, N.; BAI, Y.; SHAO, L. for harsh water treatment †. **Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy**

and sustainability, v. 3, p. 2650–2657, 2015.

WU, N.; WYART, Y.; SIOZADE, L.; GEORGES, G.; MOULIN, P. Characterization of ultra filtration membranes fouled by quantum dots by confocal laser scanning microscopy. v. 470, p. 40–51, 2014.

XI, Z. Y.; XU, Y. Y.; ZHU, L. P.; WANG, Y.; ZHU, B. K. A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine). **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1–2, p. 244–253, 2009.

YANG, H.-C. et al. Composite free-standing films of polydopamine/polyethyleneimine grown at the air/water interface. **RSC Adv.**, v. 4, n. 85, p. 45415–45418, 2014a.

YANG, H.-C.; LIAO, K.-J.; HUANG, H.; WU, Q.-Y.; WAN, L.-S.; XU, Z.-K. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 26, p. 10225, 2014b.

YANG, H. C.; WU, M. B.; LI, Y. J.; CHEN, Y. F.; WAN, L. S.; XU, Z. K. Effects of polyethyleneimine molecular weight and proportion on the membrane hydrophilization by codepositing with dopamine. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 32, p. 1–10, 2016.

ZHANG, L.; WU, J.; WANG, Y.; LONG, Y.; ZHAO, N.; XU, J. Combination of bioinspiration: A general route to superhydrophobic particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 24, p. 9879–9881, 2012.

ZHAO, C.; XUE, J.; RAN, F.; SUN, S. Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 1, p. 76–150, 2013.

ZHOU, R.; REN, P. F.; YANG, H. C.; XU, Z. K. Fabrication of antifouling membrane surface by poly(sulfobetaine methacrylate)/polydopamine co-deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 18–25, 2014.

ZHU, L. P.; JIANG, J. H.; ZHU, B. K.; XU, Y. Y. Immobilization of

bovine serum albumin onto porous polyethylene membranes using strongly attached polydopamine as a spacer. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 86, n. 1, p. 111–118, 2011.

ZHU, L. P.; ZHU, B. K.; XU, L.; FENG, Y. X.; LIU, F.; XU, Y. Y. Corona-induced graft polymerization for surface modification of porous polyethersulfone membranes. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 14, p. 6052–6059, 2007.

ZIN, G.; PENHA, F. M.; REZZADORI, K.; SILVA, F. L.; GUIZONI, K.; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J. V.; DI LUCCIO, M. Fouling control in ultrafiltration of bovine serum albumin and milk by the use of permanent magnetic field. **Journal of Food Engineering**, v. 168, p. 154–159, 2016.

APÊNDICE I

Gráficos de permeabilidade inicial

Figura A1 – Permeabilidade inicial da membrana controle –PES 050, medida de 1,0 a 4,0 bar.

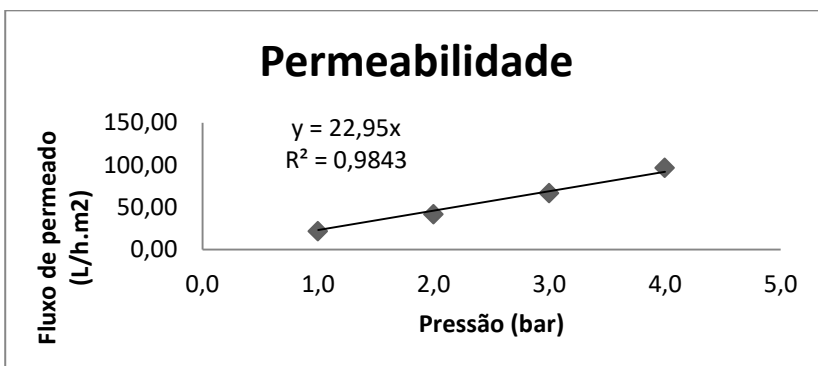
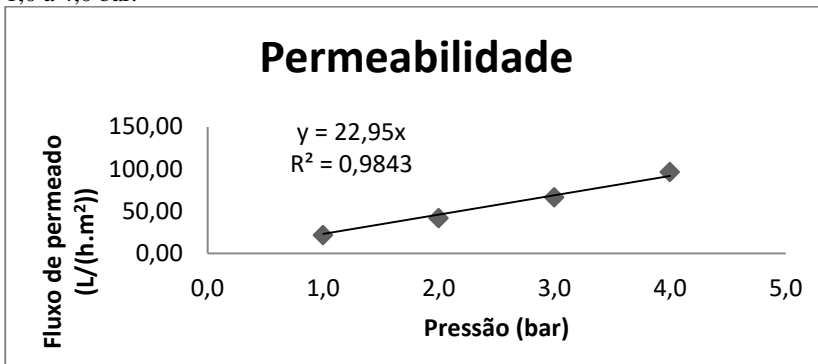


Figura A2 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:0, modificada com 2h de imersão a 25 °C.

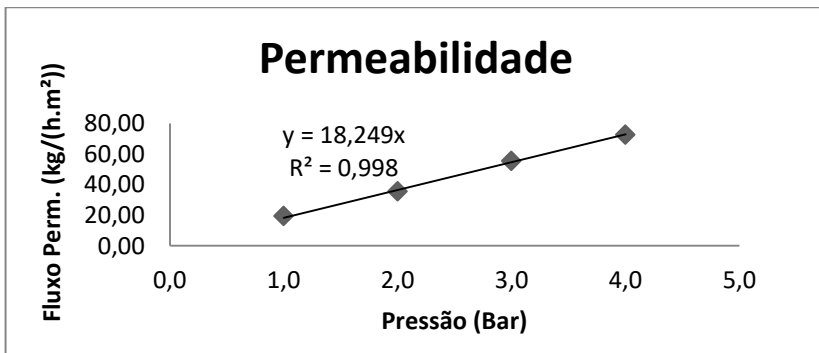
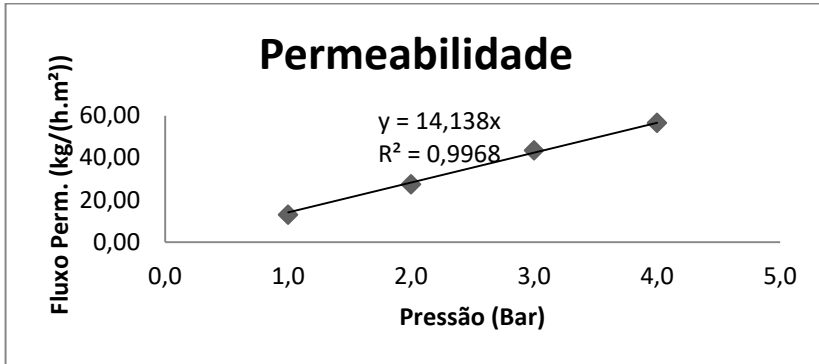
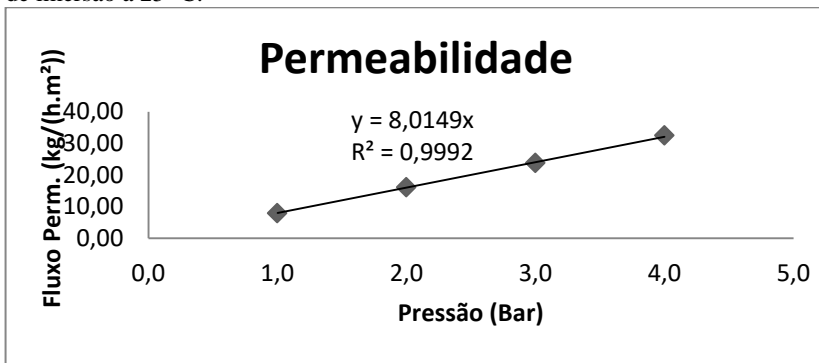


Figura A3 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:0, modificada com 4h de imersão a 25 °C.



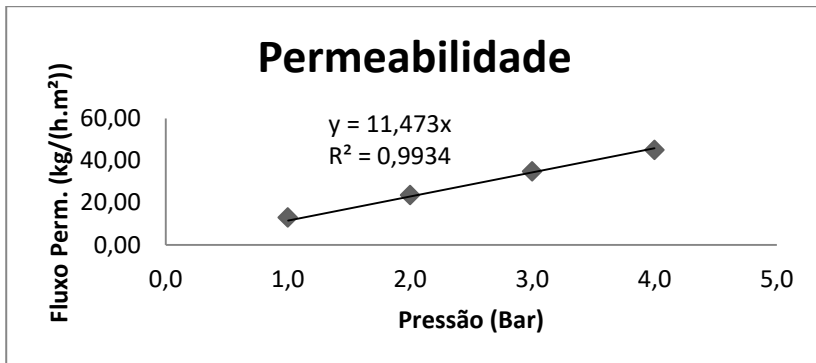


Figura A4 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:0, modificada com 6h de imersão a 25 °C.

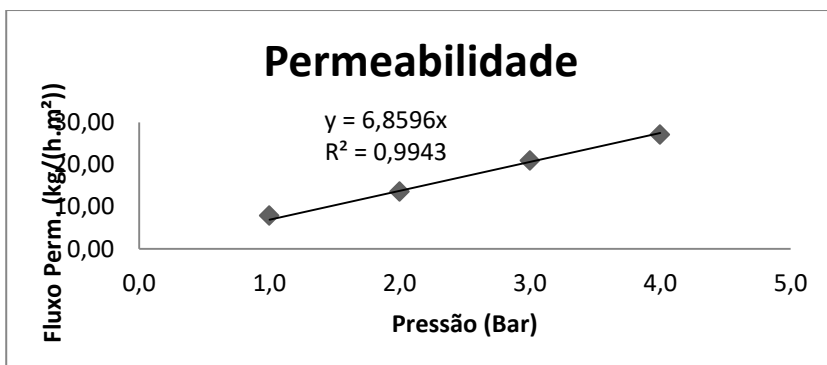
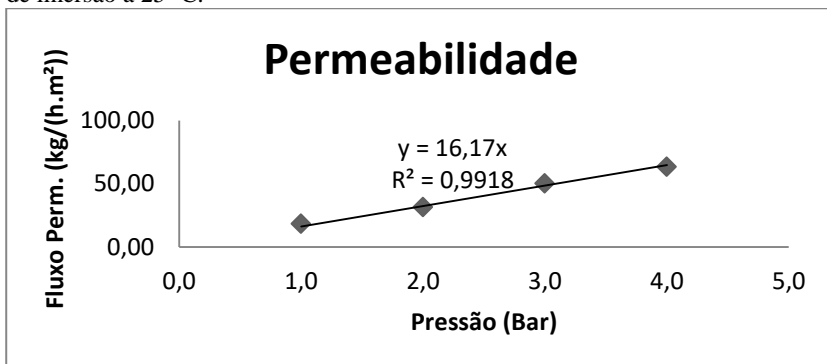


Figura A5 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:2, modificada com 2h de imersão a 25 °C.

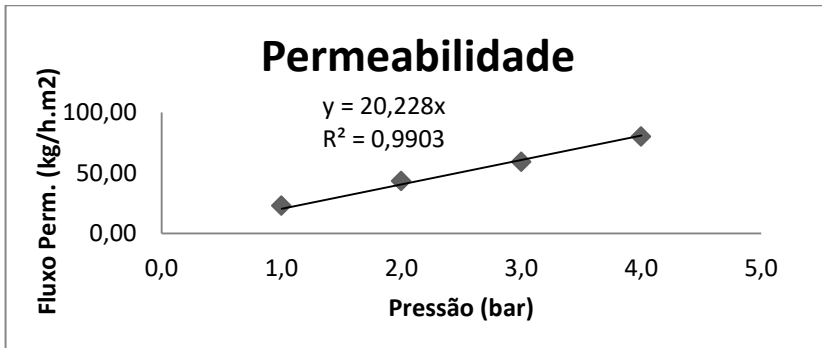
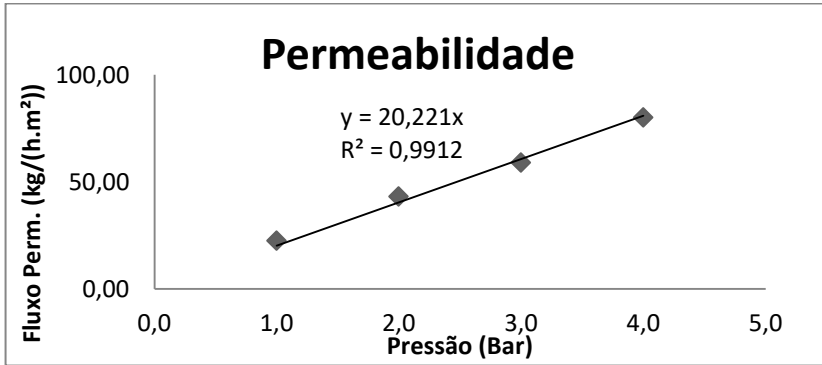
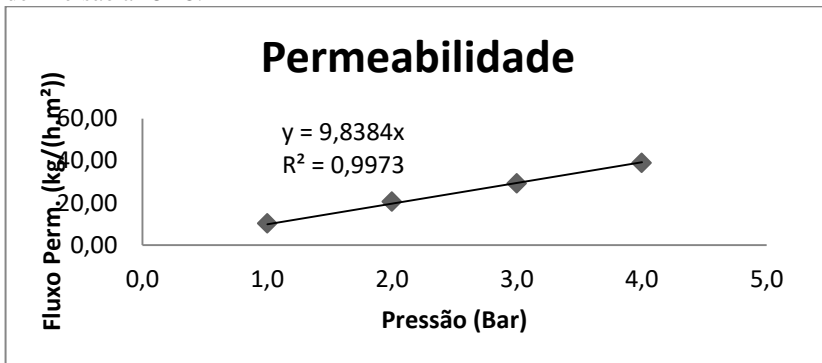


Figura A6 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:2, modificada com 4h de imersão a 25 °C.



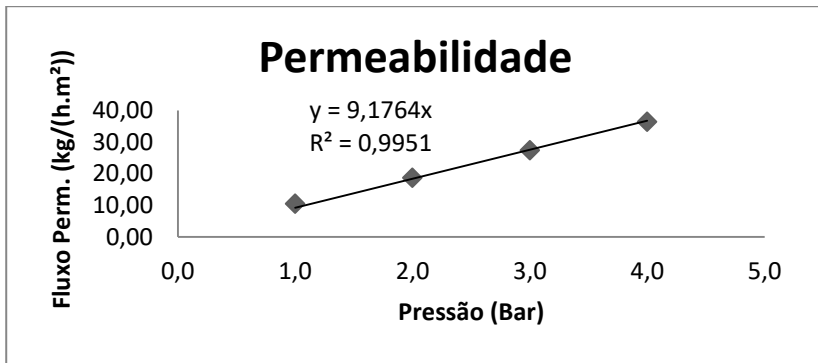


Figura A7 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:2, modificada com 6h de imersão a 25 °C.

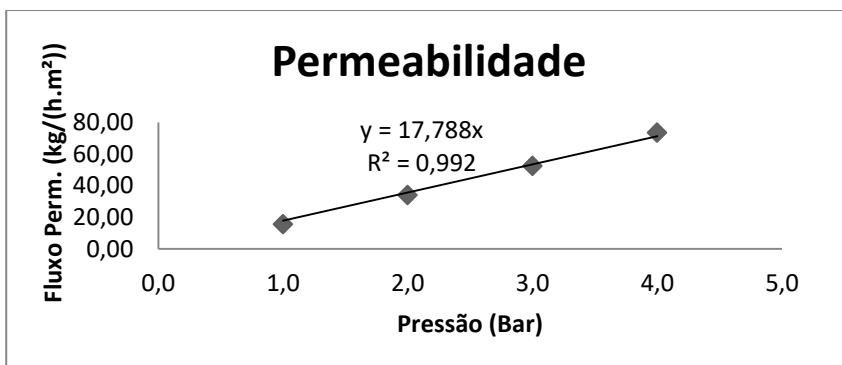
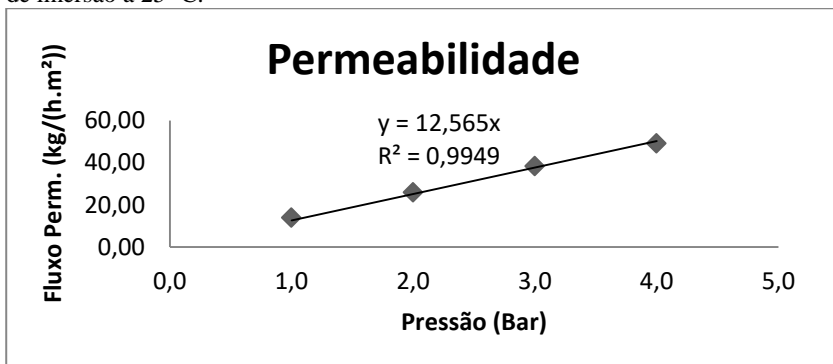


Figura A8 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:4, modificada com 2h de imersão a 25 °C.

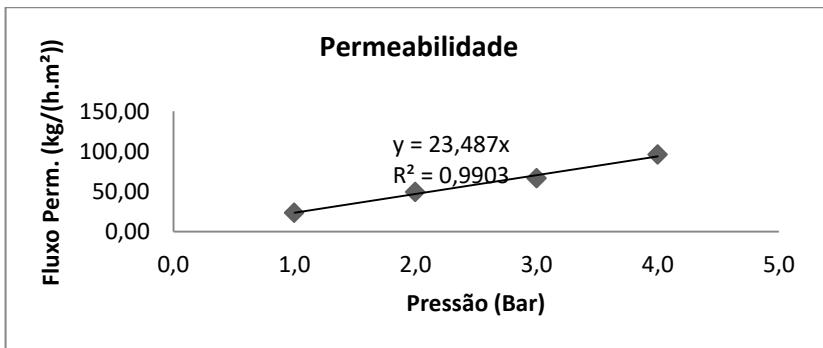
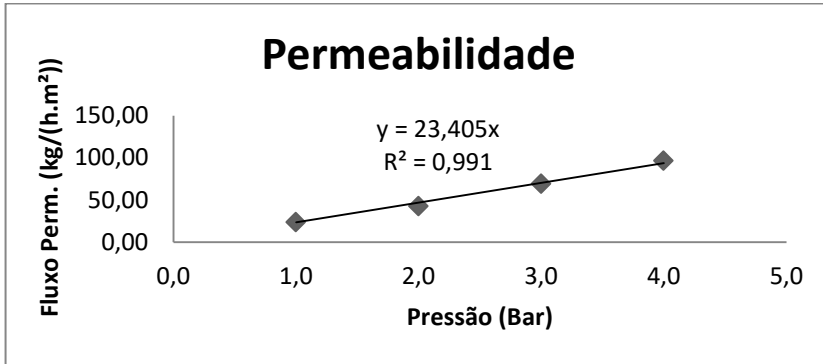
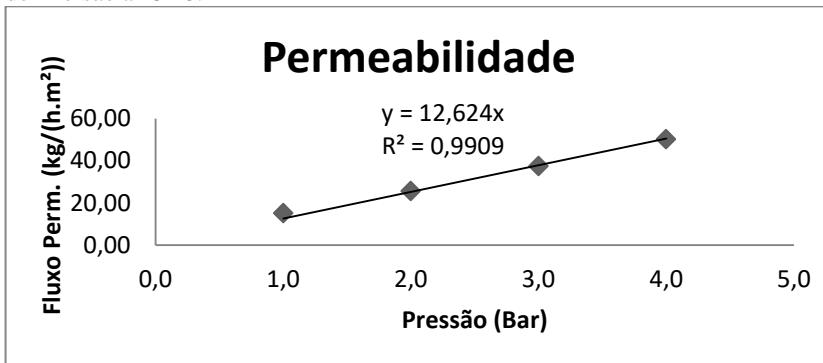


Figura A9 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:4, modificada com 4h de imersão a 25 °C.



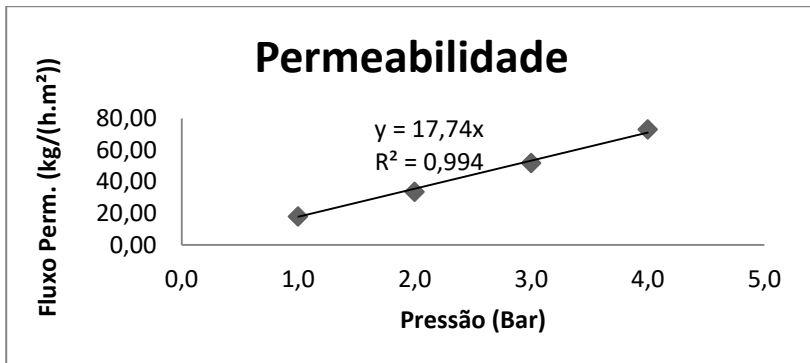


Figura A10 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:4, modificada com 6h de imersão a 25 °C.

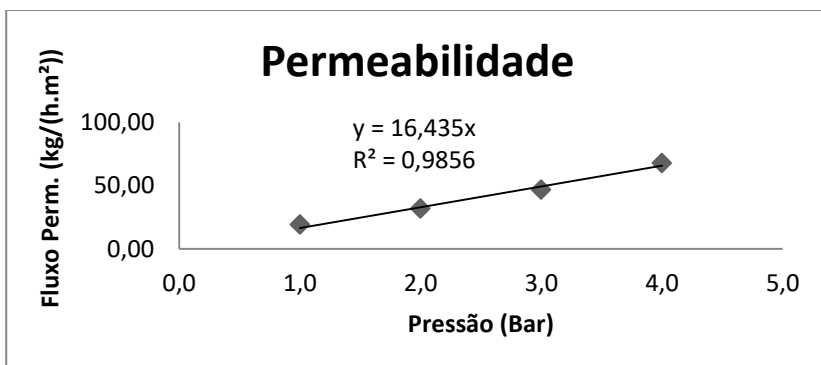
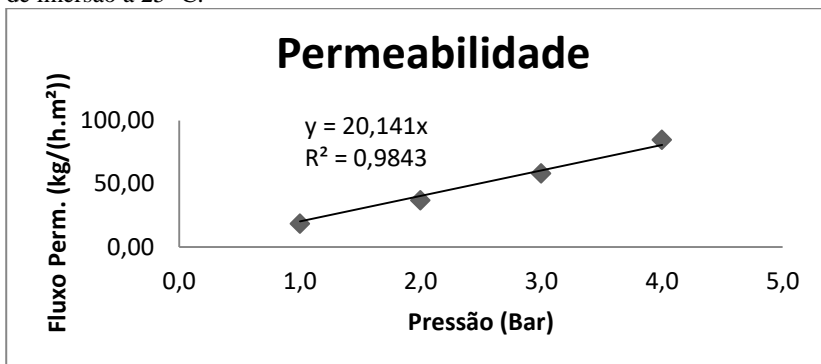


Figura A11 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:16, modificada com 2h de imersão a 25 °C.

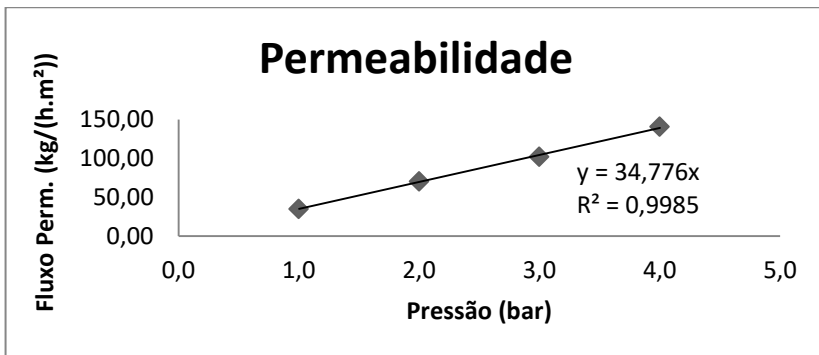
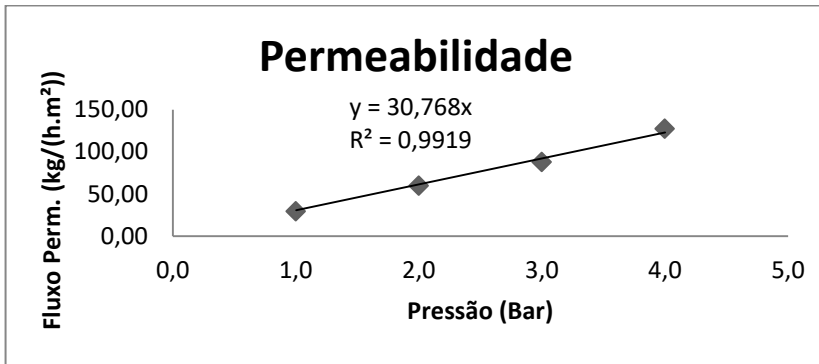
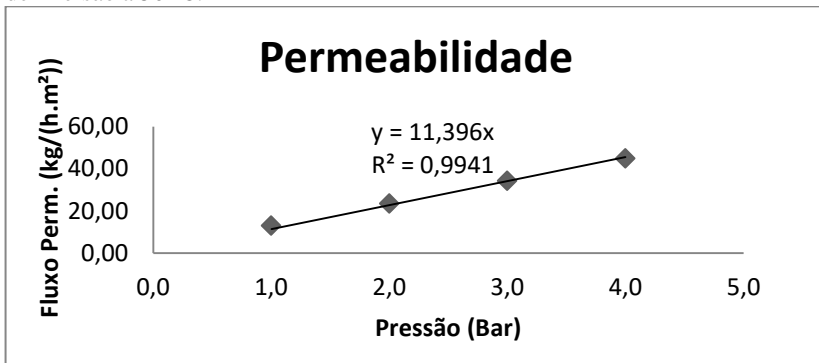


Figura A12 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:0, modificada com 2h de imersão a 50 °C.



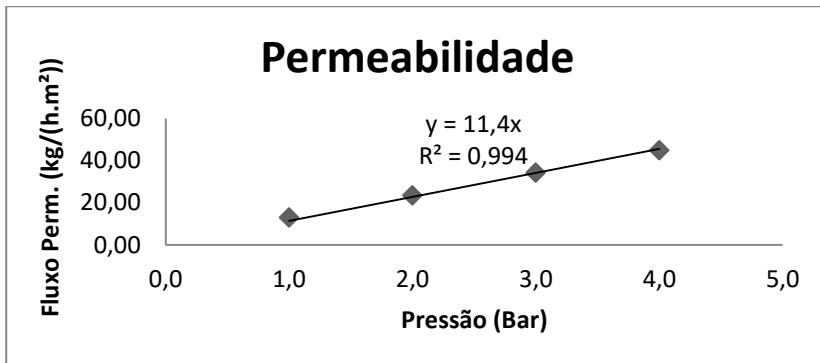


Figura A13 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:0, modificada com 4h de imersão a 50 °C.

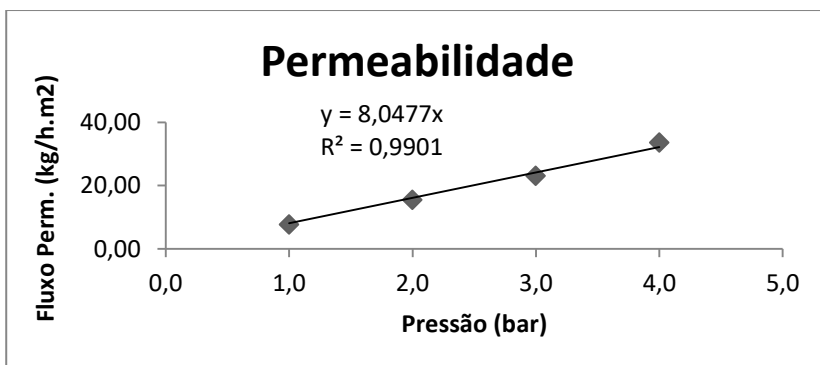
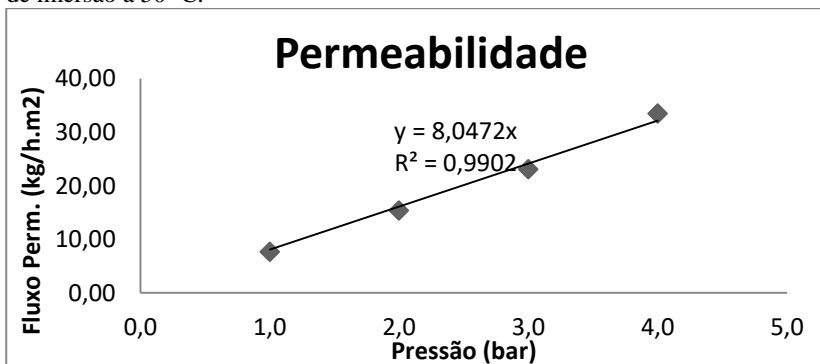


Figura A14 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:0, modificada com 6h de imersão a 50 °C.

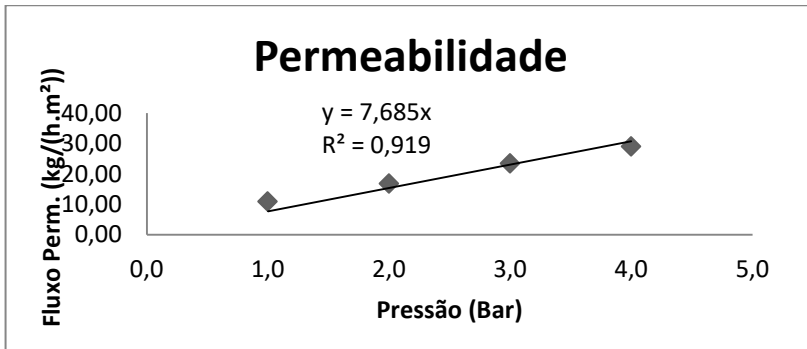
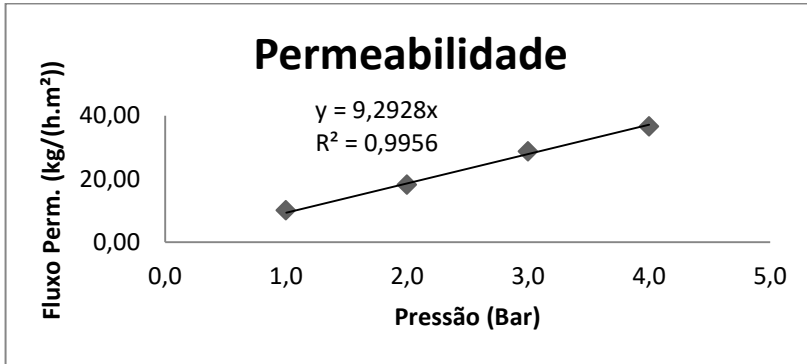
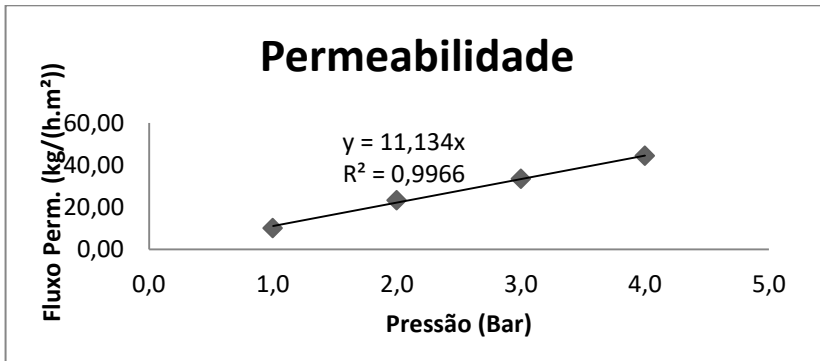


Figura A15 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:2, modificada com 2h de imersão a 50 °C.



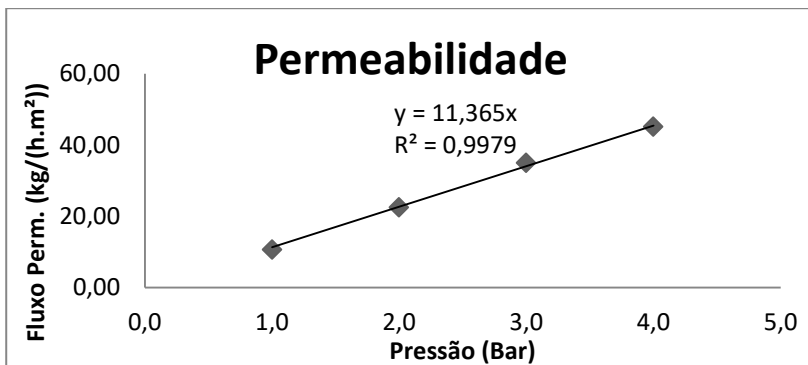


Figura A16 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:2, modificada com 4h de imersão a 50 °C.

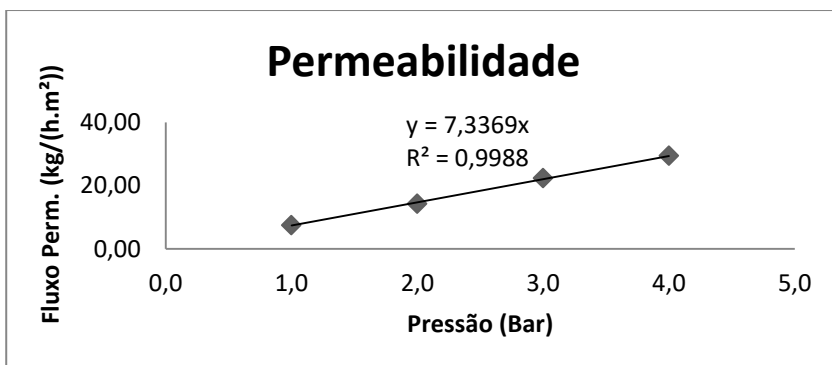
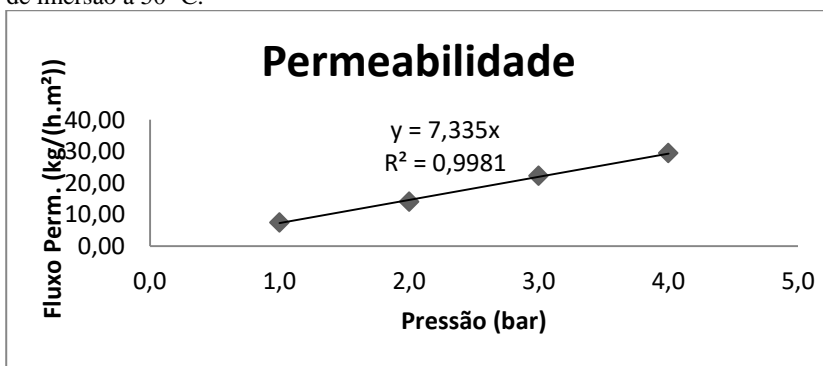


Figura A17 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:2, modificada com 6h de imersão a 50 °C.

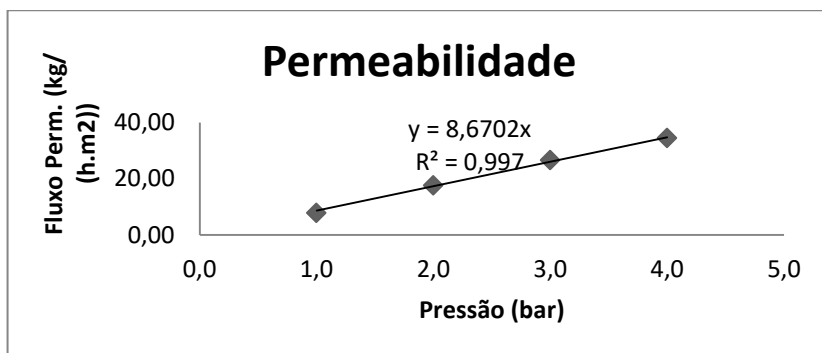
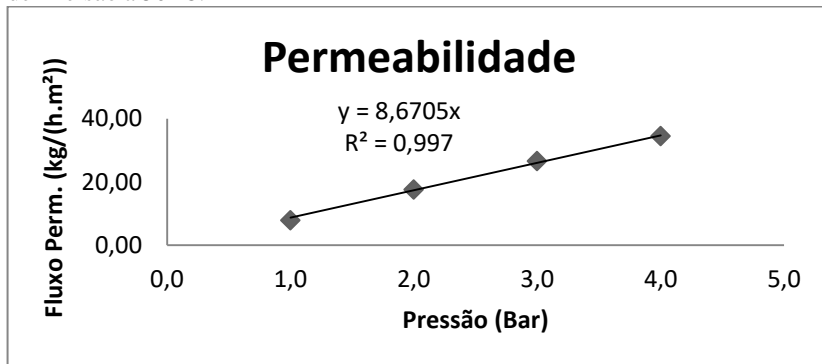
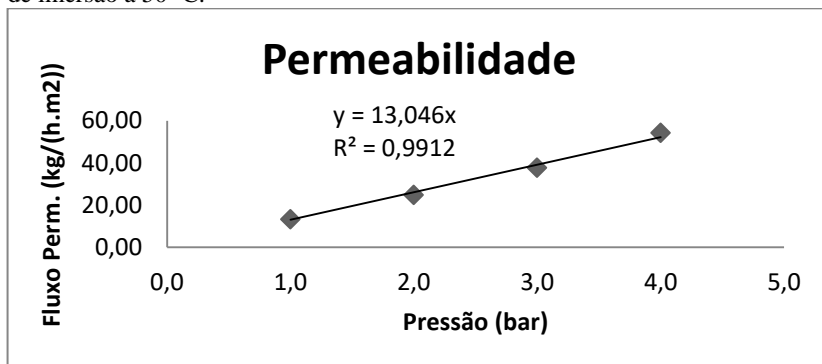


Figura A18 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:4, modificada com 2h de imersão a 50 °C.



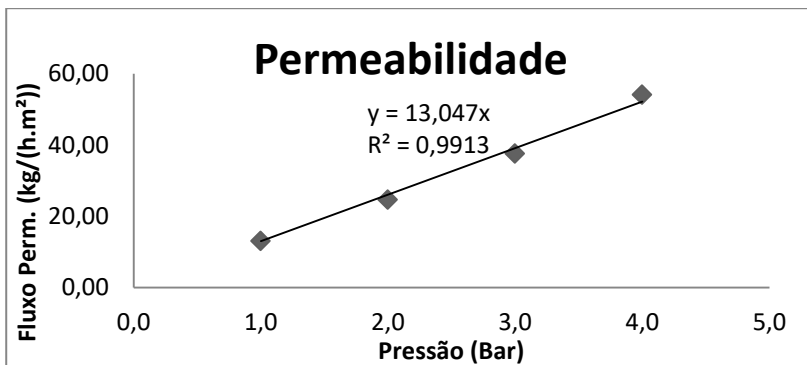


Figura A19 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:4, modificada com 4h de imersão a 50 °C.

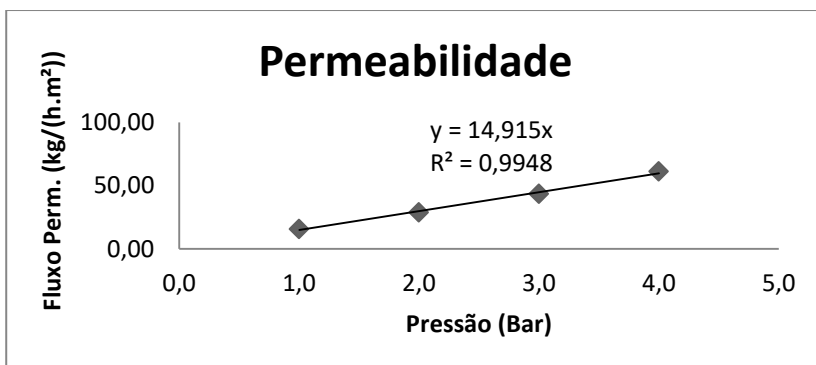
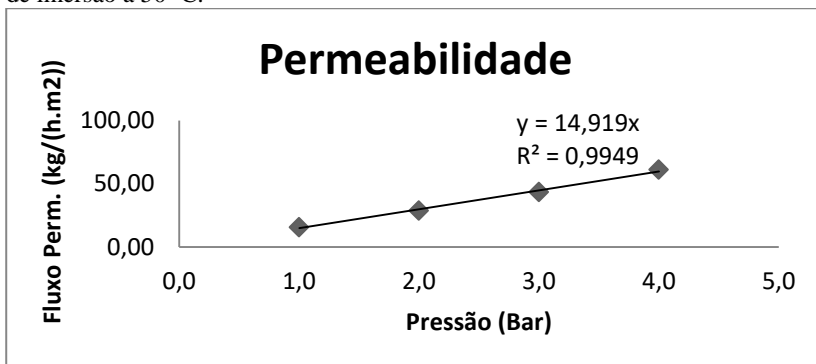


Figura A20 – Permeabilidade inicial da membrana PES 2:4, modificada com 6h de imersão a 50 °C.

