

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Preparo e Caracterização de Membranas de  
Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloil-  
quitosana com Propriedade *Antifouling***

- Dissertação de Mestrado -

Fernanda Formoso Ghiggi

Porto Alegre

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração  
de Polietersulfona/Ftaloil-quitosana com Propriedade  
*Antifouling*

Fernanda Formoso Ghiggi

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia.

Área de concentração:  
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientadores:  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Isabel Cristina Tessaro  
Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre  
2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

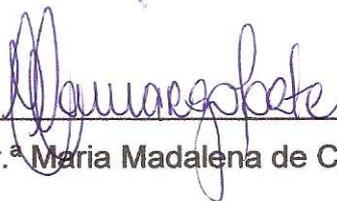
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Preparo e caracterização de membranas de ultrafiltração de polietersulfona/ftaloil-quitosana com propriedade antifouling*, elaborada por Fernanda Formoso Ghiggi, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



---

Prof.ª Dr.ª Maria Alejandra Liendo



---

Prof.ª Dr.ª Maria Madalena de Camargo Forte



---

Prof.ª Dr.ª Paula Bettio Staudt



## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Isabel e Nilo, e à minha orientadora extraoficial, Liliane Damaris Pollo, pela orientação e pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

À empresa BASF, pela doação da polietersulfona, sem a qual este trabalho não seria possível.

Ao PPGEQ e à CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos técnicos do DEQUI e do CME, à Viviane Pestano do LdSM, à Fabiana Grosser da Central Analítica do IQ, ao Thomaz Rangel e ao professor Daniel Weibel do LAFOS, à Natália Canal e à professora Gertrudes Corção do Laboratório de Microbiologia do ICBS, ao Alexandre Giacobbo e à professora Andrea Bernardes do LACOR, pela disponibilização de materiais e equipamentos, pela ajuda e realização de análises essenciais a este trabalho.

À bolsista Júlia Griebeler, pelo auxílio durante os experimentos.

Aos colegas de mestrado, aos colegas do grupo FENOP e, principalmente, aos colegas do LASEM, pela amizade, companhia, ajuda e troca de ideias.

À minha família, especialmente aos meus pais, por me darem o suporte e incentivo necessários.



## RESUMO

Os processos de separação com membranas estão presentes nas mais diversas aplicações industriais. Em especial, a microfiltração e a ultrafiltração vêm sendo extensivamente utilizadas no tratamento de água e de efluentes. Com o aumento da demanda, muitos estudos têm sido feitos para melhorar o desempenho dos processos com membranas, porém a escolha apropriada da membrana é um fator crucial para atingir esse objetivo. As membranas à base de polietersulfona (PES) estão entre as mais utilizadas industrialmente para esse tipo de aplicação devido às suas excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e resistência química. No entanto, por serem pouco hidrofílicas, essas membranas apresentam baixos fluxos de água e elevada tendência ao *fouling* e ao *biofouling*. A fim de melhorar essas propriedades, muitos autores têm proposto modificações nas membranas para torná-las mais hidrofílicas e, portanto, aumentar o fluxo de água e diminuir o *fouling*. Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo preparar membranas de ultrafiltração de PES, utilizando a ftaloil-quitosana (FQ) como aditivo, a fim de se obter membranas com propriedade *antifouling*. Membranas de PES e PES/FQ foram preparadas pelo processo de inversão de fases e caracterizadas quanto à morfologia, à estrutura química, à estabilidade térmica, ao caráter hidrofílico, à permeância hidráulica, à massa molar de corte (MMC) e ao desempenho em ultrafiltração de solução proteica. As membranas modificadas com o aditivo apresentaram estrutura mais heterogênea e com macroporos maiores, maior caráter hidrofílico e maior permeância hidráulica. Os resultados de MMC não foram conclusivos. No teste de ultrafiltração, essas membranas apresentaram maiores fluxos e menor tendência ao *fouling*, indicando que o aditivo utilizado foi adequado na melhoria das propriedades desejadas. A retenção proteica, a perda de fluxo e a recuperação de fluxo após limpezas não apresentaram diferenças significativas.

Palavras-chave: Membrana de ultrafiltração, polietersulfona, ftaloil-quitosana, modificação hidrofílica, propriedade *antifouling*



## ABSTRACT

In recent years, membrane separation processes have been widely used in all kinds of industries and applications. Particularly microfiltration and ultrafiltration have been extensively used for drinking water and wastewater treatments. With the increasing demand, many efforts have been done in order to enhance the process performance, but the choice of the appropriate membrane is a crucial factor to achieve this goal. Polyethersulfone (PES) based membranes are among the most commonly used for such applications due to their excellent chemical resistance, thermal stability and mechanical properties. However, because of its low hydrophilicity, these membranes have low water flux and high fouling and biofouling tendency. In order to improve these properties, many authors have proposed membrane modifications to make them more hydrophilic and thus increase the water flux and reduce fouling. Within this context, this work aimed to prepare PES ultrafiltration membranes using phthaloyl-chitosan (FQ) as an additive in order to obtain membranes with antifouling property. PES and PES/FQ membranes were prepared by phase inversion process and their morphology, chemical structure, thermal stability, hydrophilicity, hydraulic permeance, molecular weight cut-off (MWCO) and performance in ultrafiltration of protein solution were characterized. The membranes modified with additives showed more heterogeneous structure with larger macrovoids, higher hydrophilicity and higher hydraulic permeance. The MWCO results were inconclusive. In the ultrafiltration test, these membranes exhibited higher fluxes and lower fouling tendency, indicating that the additive used was adequate in improving the desired properties. The protein retention, flux reduction and flux recovery after cleaning showed no significant differences.

Keywords: Ultrafiltration membrane, polyethersulfone, phthaloyl-chitosan, hydrophilic modification, antifouling property



# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. Processos de separação por membranas .....	5
2.1.1. Processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz .....	8
2.1.2. Polarização por concentração e <i>fouling</i> .....	11
2.2. Preparo de membranas poliméricas .....	14
2.2.1. Separação líquido-líquido em sistemas ternários .....	16
2.2.2. Efeito do solvente .....	19
2.2.3. Efeito da composição do banho de coagulação .....	21
2.2.4. Efeito da concentração do polímero .....	22
2.2.5. Efeito da composição da solução de espalhamento .....	23
2.3. Caracterização de membranas .....	23
2.3.1. Permeabilidade e permeância .....	24
2.3.2. Retenção e massa molar de corte .....	25
2.3.3. Caráter hidrofílico .....	26
2.3.4. Resistências ao fluxo permeado .....	27
2.4. Modificação de membranas .....	29
2.5. Considerações finais .....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1. Materiais .....	35
3.1.1. Par polímero/solvente .....	35
3.1.2. Aditivo .....	35
3.1.3. Outros .....	36
3.2. Unidade experimental .....	36
3.3. Metodologia experimental .....	37
3.3.1. Modificação da quitosana .....	37
3.3.2. Preparo das membranas .....	38
3.3.3. Compactação das membranas .....	39
3.3.4. Permeância hidráulica .....	40
3.3.5. Massa molar de corte .....	40
3.3.6. Teste de ultrafiltração de BSA .....	41
3.4. Métodos analíticos .....	42
3.4.1. Modificação da quitosana .....	42



3.4.2. Caracterização das membranas .....	42
3.4.3. Outros.....	43
3.5. Análise Estatística .....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. Modificação da quitosana .....	45
4.2. Morfologia das membranas .....	48
4.3. Estrutura química .....	53
4.4. Estabilidade térmica .....	54
4.5. Caráter hidrofílico .....	56
4.6. Permeância hidráulica .....	56
4.7. Massa molar de corte .....	57
4.8. Teste de ultrafiltração com BSA .....	60
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
5.1. Conclusões .....	67
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
APÊNDICE .....	77



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama esquemático dos principais tipos de membranas.....	6
Figura 2.2 - Esquema de filtração transversal.....	7
Figura 2.3 - Esquema de filtração tangencial .....	8
Figura 2.4 - Comparação do tamanho de partículas com o tamanho de poros de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.....	9
Figura 2.5 - Esquema do modo de operação reciclo total .....	10
Figura 2.6 - Esquema do modo de operação em batelada.....	10
Figura 2.7 - Esquema de diafiltração em batelada, com adição de solvente no tanque de alimentação .....	11
Figura 2.8 - Esquema da formação da camada polarizada de concentração.....	11
Figura 2.9 - Representação esquemática de <i>fouling</i> superficial e interno em membranas de ultrafiltração.....	12
Figura 2.10 - Principais resistências ao transporte de massa através de membranas	13
Figura 2.11 - Etapas do processo de inversão de fases pelo método combinado de evaporação e precipitação por imersão em banho de não-solvente.....	15
Figura 2.12 - Transferência de massa durante a formação da membrana pelo método combinado .....	15
Figura 2.13 - Representação esquemática de um sistema ternário com região de miscibilidade parcial.....	16
Figura 2.14 - Diferentes caminhos de uma solução binária para a região de miscibilidade parcial de um sistema de formação de membrana ternário.....	17
Figura 2.15 - Representação esquemática das possíveis estruturas formadas pelos caminhos (a) A, (b) B e (c) C da Figura 14.....	18
Figura 2.16 - Esquema do caminho de composição de um filme polimérico imediatamente após a imersão em banho de não-solvente .....	18
Figura 2.17 - Curvas binodais e linhas de amarração calculadas para os sistemas ternários Acetato de Celulose (AC)/Solvente/Água.....	20
Figura 2.18 - Tempo de atraso para o início da separação de fases após imersão de uma solução 15 % vol. de acetato de celulose em diferentes solventes em banho de coagulação com razões água/solvente iniciais variáveis.....	20
Figura 2.19 - Caminhos de composição iniciais calculados para soluções 15 % vol. de acetato de celulose em dioxano imersas em banho de coagulação com composições iniciais variáveis .....	21



Figura 2.20 - Fotomicrografias da seção transversal de membranas preparadas a partir de uma solução de Nomex/dimetilacetamida (DMAc) e precipitadas em banho de coagulação de água com (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 60 % e (d) 75 % de DMAc .....	22
Figura 2.21 - Caminhos de composição calculados para o sistema acetato de celulose/acetona/água, variando a concentração de água na solução de espalhamento .....	23
Figura 2.22 - Representação do ângulo de contato de uma superfície .....	26
Figura 2.23 - Método da gota séssil para medida do ângulo de contato .....	27
Figura 3.1 - Polietersulfona .....	35
Figura 3.2 - Molécula de BSA .....	36
Figura 3.3 - Esquema do sistema de UF de bancada .....	37
Figura 3.4 - Reação de ftaloilação da quitosana .....	38
Figura 4.1 - Termograma da quitosana .....	45
Figura 4.2 - Termogramas da ftaloil-quitosana (1) e (2) .....	46
Figura 4.3 - Espectro infravermelho da ftaloil-quitosana FQ(2) em comparação com o da quitosana .....	47
Figura 4.4 - Espectros infravermelho da ftaloil-quitosana (1) e (2) .....	48
Figura 4.5 - Fotomicrografias da superfície das membranas (a) PES e (b) PES/FQ ...	48
Figura 4.6 - Ampliações da fotomicrografia de superfície da membrana PES/FQ na região onde se observaram poros.....	49
Figura 4.7 - Fotomicrografias da seção transversal das membranas (a) PES e (b) PES/FQ.....	49
Figura 4.8 - Fotomicrografias da seção transversal de três amostras diferentes de membranas PES.....	50
Figura 4.9 - Fotomicrografias da seção transversal de três amostras de membranas PES/FQ, sendo (a), (b), (c) e (d) a mesma amostra em diferentes regiões e (e) e (f) amostras diferentes .....	51
Figura 4.10 - Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana PES.....	52
Figura 4.11 - Espectros infravermelho das membranas PES e PES/FQ .....	53
Figura 4.12 - Ampliação da região entre 650-2000 $\text{cm}^{-1}$ dos espectros infravermelho das membranas PES e PES/FQ .....	54
Figura 4.13 - Termogramas das membranas PES e PES/FQ .....	55
Figura 4.14 - Gota de água sobre a superfície da membrana (a) PES e (b) PES/FQ..	56
Figura 4.15 - Fluxo permeado de água normalizado a 20 °C em diferentes pressões transmembrana das membranas PES e PES/FQ .....	57
Figura 4.16 - Curvas de retenção das membranas PES .....	58
Figura 4.17 - Curvas de retenção das membranas PES/FQ .....	58



Figura 4.18 - Fluxo permeado normalizado a 20 °C das membranas PES e PES/FQ durante ultrafiltração da solução de BSA .....	60
Figura 4.19 - Fluxo normalizado em relação ao fluxo inicial e a 20 °C das membranas PES e PES/FQ durante ultrafiltração da solução de BSA .....	61
Figura 4.20 - Perda e recuperações de fluxo das membranas PES e PES/FQ .....	62
Figura 4.21 - Perdas de fluxo das membranas PES e PES/FQ antes e ao final do experimento e total .....	63
Figura 4.22 - Resistências ao transporte devido à filtração de BSA.....	64
Figura A.1 - Curva de calibração do espectrofotômetro para cálculo das concentrações de BSA .....	79
Figura A.2 - Membranas após o teste de ultrafiltração com BSA. (a) PES (1), (b) PES (2), (c) PES/FQ (1) e (d) PES/FQ (2) .....	81



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição das soluções poliméricas.....	39
Tabela 3.2 - Condição ambiente durante o preparo das membranas.....	39
Tabela 4.1 - MMC das membranas PES e PES/FQ.....	59
Tabela A.1 - Ângulo de contato das membranas PES e PES/FQ.....	77
Tabela A.2 - Permeância hidráulica das membranas PES e PES/FQ.....	77
Tabela A.3 - Retenção de BSA das membranas PES e PES/FQ.....	79



## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_A$	Concentração do componente na alimentação [g.L <sup>-1</sup> ]
$C_M$	Concentração do componente na superfície da membrana [g.L <sup>-1</sup> ]
$C_P$	Concentração do componente no permeado [g.L <sup>-1</sup> ]
$\Delta P$	Pressão transmembrana [Pa, bar]
$\Delta x$	Espessura da membrana [Pa, bar]
$\varepsilon$	Porosidade superficial
$h$	Altura da gota [mm]
$J$	Fluxo permeado [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_0$	Fluxo permeado inicial [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_f$	Fluxo permeado final [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_t$	Fluxo permeado no tempo t [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_T$	Fluxo permeado na temperatura T [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_w$	Fluxo permeado de água [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_w^*$	Fluxo permeado de água após cessada a operação [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_w^{**}$	Fluxo permeado de água após limpeza [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_{w1}$	Fluxo permeado de água após limpeza com água [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$J_{w2}$	Fluxo permeado de água após limpeza básica [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]
$K$	Permeância [L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> ]
$L_P$	Permeabilidade [L.m <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> ]
$\mu$	Viscosidade dinâmica da solução [Pa.s]
$\mu_T$	Viscosidade dinâmica na temperatura T [Pa.s]
$\mu_w$	Viscosidade dinâmica da água [Pa.s]
$M_w$	Massa molar ponderal média [Da]
$PF$	Perda de fluxo [%]
$\theta$	Ângulo de contato [°]
$R$	Retenção [%]
$r_e$	Raio da gota [mm]
$R_f$	Resistência do <i>fouling</i> [m <sup>-1</sup> ]
$R_{fi}$	Resistência do <i>fouling</i> irreversível [m <sup>-1</sup> ]
$R_{fr}$	Resistência do <i>fouling</i> reversível [m <sup>-1</sup> ]
$R_m$	Resistência da membrana [m <sup>-1</sup> ]
$R_{obs}$	Retenção observada [%]
$r_p$	Raio do poro [μm, nm]



$R_{pc}$	Resistência da polarização por concentração [ $m^{-1}$ ]
$R_t$	Resistência total [ $m^{-1}$ ]
$RF_1$	Recuperação de fluxo após limpeza com água [%]
$RF_2$	Recuperação de fluxo após limpeza básica [%]
$\tau$	Tortuosidade do poro
$T_{amb}$	Temperatura ambiente [ $^{\circ}C$ ]
$T_d$	Temperatura de início de degradação [ $^{\circ}C$ ]
$T_g$	Temperatura de transição vítrea [ $^{\circ}C$ ]



## LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Acetato de celulose
AFM	Microscopia de força atômica
ATR	Refletância total atenuada
BSA	Albumina do soro bovino
DMAc	N,N-dimetilacetamida
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
FQ	Ftaloil-quitosana
FTIR	Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
MMC	Massa molar de corte
NF	Nanofiltração
NMP	N-metil-2-pirrolidona
OD	Osmose direta
OI	Osmose inversa
PAN	Poliacrilonitrila
PEG	Poli(etilenoglicol)
PES	Poli(etersulfona)
PSf	Polissulfona
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	Polivínilpirrolidona
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
UF	Ultrafiltração
UR	Umidade relativa do ar
UV	Ultravioleta



# 1. INTRODUÇÃO

Os primeiros estudos sobre os fenômenos com membranas datam do século XVIII. Até o início do século XX não havia uso comercial ou industrial de membranas, elas eram utilizadas em laboratório como ferramentas para elaboração de teorias no ramo da Físico-química. Em 1907, Bechhold desenvolveu uma técnica para obter membranas de nitrocelulose. Em 1960, as bases da ciência de membranas já haviam sido desenvolvidas, todavia seu uso era restrito à escala laboratorial e a poucas aplicações industriais especializadas, visto que eram pouco confiáveis, apresentavam baixo fluxo, eram pouco seletivas e muito caras. O desenvolvimento da técnica de inversão de fases por Loeb e Sourirajan em 1960, permitiu o preparo de membranas assimétricas de alto fluxo, impulsionando a comercialização de membranas de osmose inversa e o desenvolvimento de membranas de microfiltração e ultrafiltração. Desde então, os processos de separação por membranas vêm ganhando cada vez mais importância e já são utilizados em praticamente todos os setores industriais, nas mais diversas aplicações.

Em especial, a microfiltração e a ultrafiltração vêm sendo extensivamente utilizadas nas indústrias de alimentos, farmacêutica e biotecnológica, e no tratamento de água e efluentes. Com o aumento da demanda, muitos estudos têm sido feitos para melhorar o desempenho dos processos com membranas, como a aplicação de pré-tratamento da corrente de alimentação, a melhoria do *design* das membranas e dos módulos e a otimização das condições de operação e das técnicas de limpeza. No entanto, em muitos casos, a própria membrana é a chave para a melhoria do desempenho do processo.

As membranas à base de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), polissulfona (PSf) e polietersulfona (PES) são as mais utilizadas industrialmente para esse tipo de aplicação devido às suas excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e resistência química. No entanto, por serem hidrofóbicas (PVDF) ou pouco hidrofílicas (PSf e PES), essas membranas apresentam baixos fluxos de água e elevada tendência ao *fouling* e ao *biofouling*. A fim de melhorar essas propriedades, muitos

autores têm proposto modificações nas membranas para torná-las mais hidrofílicas e, portanto, aumentar o fluxo de água e diminuir o *fouling*. Isso acarreta em menor perda de fluxo ao longo do processo, maior recuperação de fluxo após limpezas e maior vida útil da membrana.

O desenvolvimento de membranas com propriedade *antifouling* é um grande desafio, pois sendo o *fouling* o maior limitante dos processos com membranas, sua utilização é restrita, principalmente por empresas de pequeno e médio porte, devido aos altos custos de operação e manutenção gerados. Esse aumento nos custos está relacionado ao maior gasto de energia para manter o volume de produção em decorrência da perda de fluxo causada pelo *fouling*, à necessidade de limpezas frequentes, o que leva ao aumento do consumo de produtos químicos e da geração de lodos, além de diminuir a produção devido às paradas para realização das limpezas, e à necessidade de substituição dos módulos com frequência devido à menor vida útil das membranas. Portanto a pesquisa para produzir membranas *antifouling* se torna tão crucial. Com a melhoria do desempenho das membranas, os processos não terão o custo total tão elevado e poderão ser amplamente utilizados, principalmente no tratamento de águas e esgotos municipais. Além disso, é importante ressaltar que, no Brasil, existe apenas uma empresa nacional que fabrica membranas, cuja produção é ainda bastante limitada.

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo preparar membranas de ultrafiltração de PES pela técnica de inversão de fases por imersão em banho de coagulação, utilizando a ftaloil-quitosana (FQ) como aditivo, a fim de se obter membranas com propriedade *antifouling*.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Modificar a quitosana pela reação de ftaloilação e caracterizar o produto obtido por Espectroscopia de Infravermelho e Termogravimetria.
- Identificar a morfologia das membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Verificar a incorporação do aditivo, caracterizando a estrutura química das membranas por Espectroscopia de Infravermelho.
- Avaliar a estabilidade térmica das membranas por Termogravimetria.
- Avaliar o caráter hidrofílico das membranas pela medida do ângulo de contato.
- Medir a permeância hidráulica das membranas.
- Determinar a massa molar de corte (MMC) das membranas.

- Avaliar o desempenho das membranas em ultrafiltração de solução proteica através do fluxo permeado, da perda relativa de fluxo, da recuperação de fluxo após limpezas, do cálculo das resistências do processo ao fluxo e da retenção proteica.

O Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica, necessários para dar embasamento ao trabalho. Nele, os principais tipos de membranas, processos de separação, mecanismos de transporte, configurações, modos de operação e fenômenos relacionados ao processo são descritos. Uma seção é dedicada ao preparo de membranas poliméricas pelo processo de inversão de fases. Também é abordada a caracterização de algumas propriedades das membranas. Uma revisão sobre os principais tipos de modificação de membranas e aditivos utilizados, além de trabalhos relevantes sobre o tema, é apresentada ao final do capítulo.

O Capítulo 3 descreve os materiais utilizados na modificação da quitosana, no preparo e na caracterização das membranas, o equipamento utilizado nos testes de ultrafiltração e as metodologias experimentais e analíticas empregadas neste trabalho.

O Capítulo 4 apresenta os resultados referentes à modificação da quitosana, à caracterização das propriedades das membranas e do desempenho das membranas em ultrafiltração de solução proteica.

Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas a partir deste trabalho e sugestões e melhorias para trabalhos futuros.



## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na Seção 2.1 deste capítulo são abordados os principais tipos de membrana e processos, e suas características de operação. Os livros utilizados como base para esta seção foram Mulder (1996) e Baker (2004).

A Seção 2.2 explica a síntese de membranas poliméricas pelo processo de inversão de fases, as diferentes técnicas e como ocorre a separação de fases na técnica de precipitação por imersão em banho de coagulação, descrevendo os mecanismos e a influência dos principais parâmetros da técnica. As principais fontes utilizadas foram os livros de Mulder (1996) e Habert *et al.* (2006).

Na Seção 2.3 é abordada a caracterização de membranas, na qual as propriedades relacionadas ao desempenho das membranas são definidas.

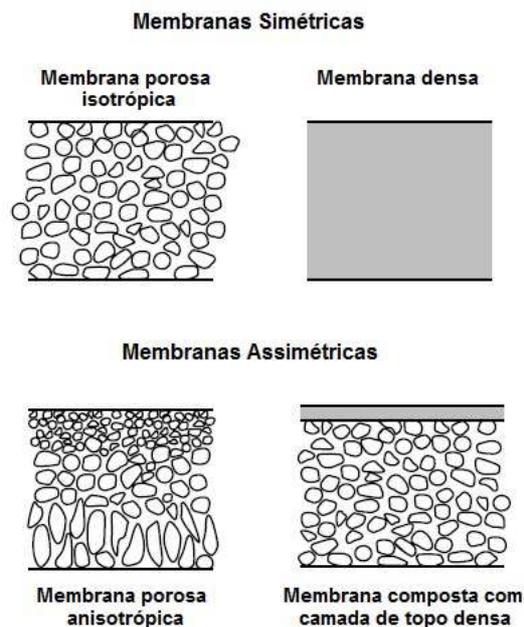
A Seção 2.4 trata da modificação das membranas, apresentando os principais tipos de modificação e de aditivos utilizados. Também são descritos alguns trabalhos relevantes sobre o tema encontrados na literatura e é discutida a utilização da quitosana como aditivo.

Na Seção 2.5 encontram-se as considerações finais a respeito da revisão bibliográfica.

### 2.1. Processos de separação por membranas

Membranas são barreiras seletivas que separam duas fases, restringindo, parcial ou totalmente, a passagem de um ou mais componentes de uma fase para outra. Podem ser sólidas ou líquidas, naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. As membranas sintéticas podem ser orgânicas (poliméricas ou líquidas) ou inorgânicas (cerâmicas ou metálicas).

As membranas sólidas podem ser classificadas como simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas), que podem ser densas (poros < 2 nm) ou porosas (poros na faixa de 2 nm a 10 µm), como mostra o esquema da Figura 2.1.



**Figura 2.1** - Diagrama esquemático dos principais tipos de membranas (adaptado de Baker, 2004).

A espessura de membranas simétricas se situa na faixa de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , sendo a resistência ao transporte de massa dependente da espessura total da membrana (Mulder, 1996).

O grande avanço da aplicação industrial de processos com membranas foi o desenvolvimento de membranas assimétricas, que consistem em uma camada de topo densa (pele) – com espessura de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$  – suportada por uma camada porosa – com espessura de 50 a 150  $\mu\text{m}$ . A resistência ao transporte de massa é determinada majoritariamente pela camada de topo.

A separação em membranas porosas ocorre principalmente por exclusão de tamanhos, de forma que partículas maiores que o tamanho dos poros são retidas, e partículas menores passam pela membrana. Já em membranas densas, a separação ocorre pela diferença de afinidade entre os componentes das fases com o material da membrana.

O transporte através da membrana ocorre quando há diferença de potencial químico ou elétrico entre as fases. A força motriz pode ser o gradiente de pressão, de composição (concentração ou pressão parcial) ou de potencial elétrico. Os processos que utilizam a pressão como força motriz são a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). Os processos que utilizam o gradiente de concentração são a diálise (D), a osmose direta (OD), a permeação de

gases (PG) e a pervaporação (PV), e ainda os processos com membranas líquidas (ML). O processo de eletrodialise (ED) ocorre por diferença de potencial elétrico.

Algumas vantagens dos processos de separação por membranas em relação aos processos de separação convencionais são: seletividade, temperatura e pressão de operação moderadas, fácil *scale-up*, devido à estrutura modular, e baixo consumo de energia, uma vez que não ocorre mudança de fase (exceto na pervaporação).

Os processos com membranas podem ser operados com configuração transversal (*dead-end*) ou tangencial (*crossflow*). Na configuração transversal, a solução a ser filtrada é escoada perpendicularmente à membrana, como pode ser visto na Figura 2.2. Nesse caso, ocorre a formação de uma torta na superfície da membrana, que aumenta a resistência do meio filtrante continuamente, diminuindo o fluxo permeado.

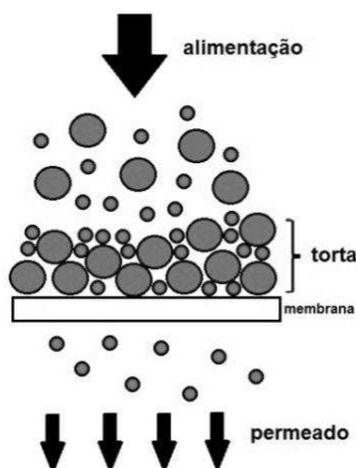
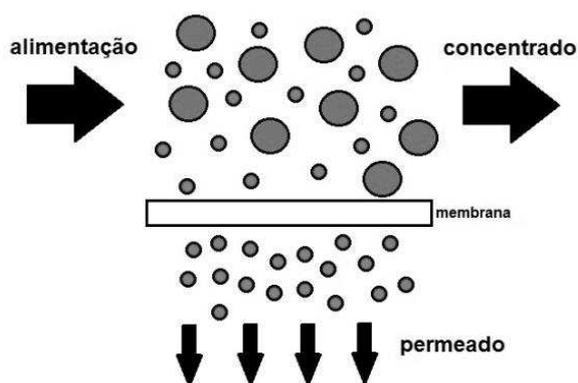


Figura 2.2 - Esquema de filtração transversal.

Na Figura 2.3, está representada a configuração tangencial, que é a mais utilizada. Nessa configuração, a solução escoia paralelamente ao meio filtrante, gerando duas correntes: o concentrado, também com fluxo paralelo à membrana; e o permeado, com fluxo perpendicular à membrana. Nesse caso, a formação de torta é reduzida, podendo-se obter fluxos permeados quase constantes por um longo período (Ripperger e Altmann, 2002). O equipamento necessário para esse tipo de escoamento é mais complexo, se comparado à filtração transversal, no entanto a vida útil da membrana é muito maior.



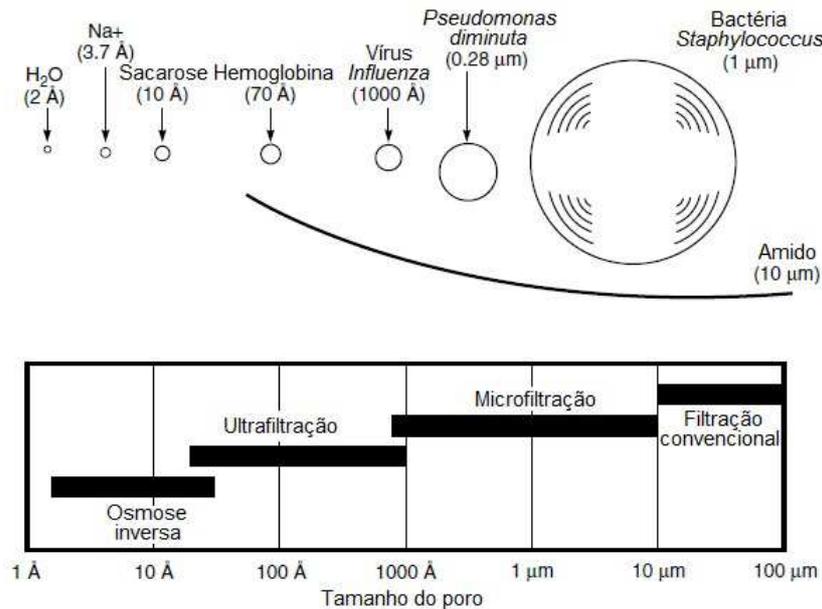
**Figura 2.3** - Esquema de filtração tangencial.

Para as duas configurações de escoamento, a corrente de interesse poderá ser tanto a de permeado como a de concentrado, dependendo da finalidade do processo. Se o objetivo é concentrar soluções, a corrente de produto será o concentrado. No caso da purificação, tanto o permeado quanto o concentrado podem ser a corrente de produto, dependendo das impurezas que devem ser removidas.

### **2.1.1. Processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz**

Como mencionado anteriormente, os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. Esses processos se diferenciam entre si de acordo com o tamanho dos poros da membrana. Consequentemente, a diferença de pressão necessária para que ocorra a separação aumenta com a diminuição do tamanho de poro, e uma maior quantidade de componentes é retida na membrana. A Figura 2.4 relaciona o tamanho de partículas com o tamanho dos poros de membranas desses tipos de processo.

As membranas de microfiltração são classificadas pelo diâmetro médio dos poros, que varia de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ . Por exemplo, podem ser separadas por MF partículas em suspensão, incluindo bactérias e protozoários. A diferença de pressão aplicada nesse tipo de processo é de 0,1 a 2 bar.



**Figura 2.4** - Comparação do tamanho de partículas com o tamanho de poros de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (adaptado de Baker, 2004).

No caso da ultrafiltração, as membranas são classificadas de acordo com a massa molar de corte (MMC), que é definida como a massa molar das moléculas que são retidas em 90 % pela membrana. A faixa de diâmetro dos poros para essas membranas é de 1 a 100 nm, e a diferença de pressão aplicada nesses processos é de 1 a 10 bar. A UF é utilizada, dentre outras aplicações, para remoção de vírus, macromoléculas (massa molar > 2 kDa) e coloides.

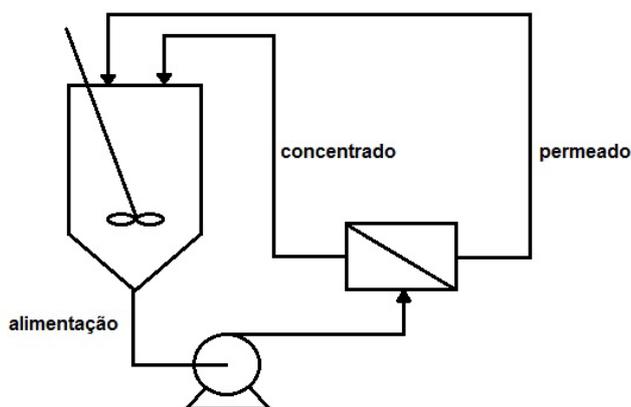
Tanto na microfiltração quanto na ultrafiltração, são utilizadas membranas porosas. Já na nanofiltração, as membranas podem ser porosas ou densas. Nos processos envolvendo a osmose, as membranas são exclusivamente densas.

A osmose inversa é utilizada para remoção de sais, sendo a sua principal aplicação a desmineralização de águas. As membranas de OI são classificadas pela retenção de íons monovalentes, que varia de 95 a 99,9 %. O tamanho dos poros para essas membranas é menor que 2 nm, e a diferença de pressão aplicada nesses processos é de 10 a 100 bar.

A nanofiltração é semelhante à ultrafiltração quando utilizadas membranas porosas, retendo moléculas pequenas (massa molar < 2 kDa). Nesse caso, também são classificadas pela MMC. Quando se utilizam membranas densas, a NF se assemelha à osmose inversa, porém a diferença de pressão aplicada é bem mais baixa, de 5 a 20 bar, e as membranas são caracterizadas pela retenção de íons bivalentes.

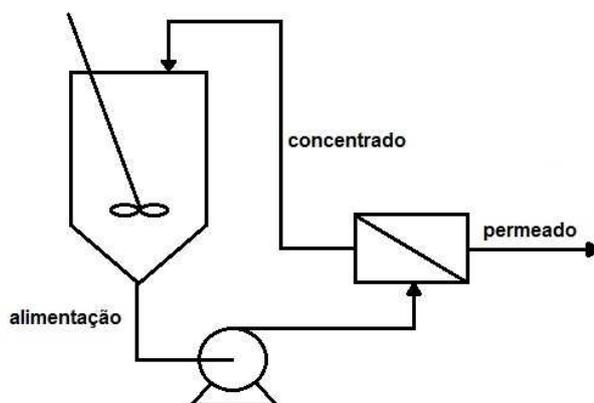
Dependendo da aplicação a que se destina, existem diferentes maneiras de operar um sistema utilizando membranas. Os principais modos de operação destes processos são: reciclo total, batelada e diafiltração.

O reciclo total consiste em recircular as correntes de concentrado e de permeado para o tanque de alimentação, como pode ser observado na Figura 2.5. Esse modo de operação é utilizado para determinar as melhores condições de operação do sistema, caracterizar a retenção das membranas e estudar as interações membrana-solução.



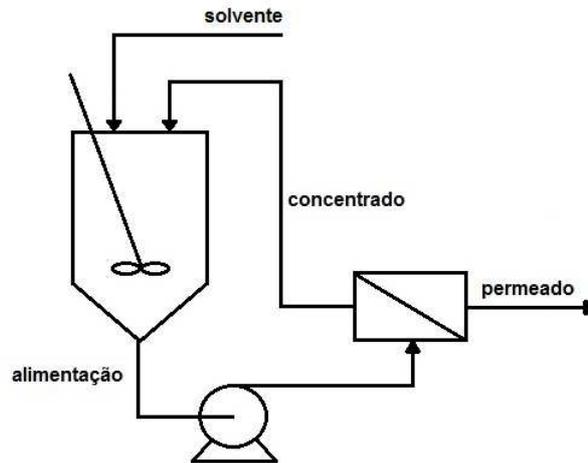
**Figura 2.5** - Esquema do modo de operação reciclo total.

No modo batelada, a corrente de permeado é removida do sistema, enquanto a corrente de concentrado retorna ao tanque de alimentação, como mostra a Figura 2.6. Nesse modo de operação, o principal objetivo é concentrar soluções.



**Figura 2.6** - Esquema do modo de operação em batelada.

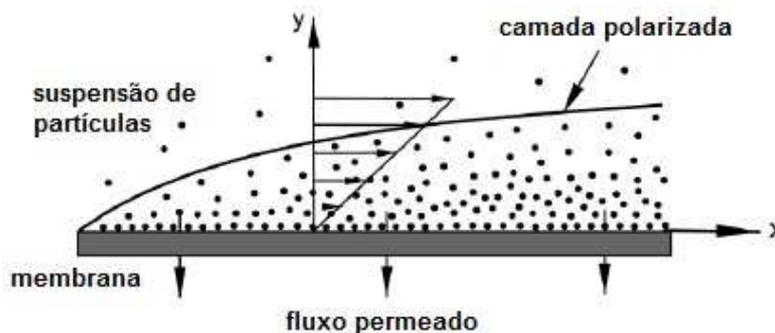
Na diafiltração, um solvente é adicionado no tanque de alimentação, ou diretamente no módulo de membrana, podendo ser operada de forma contínua ou em batelada. Nesse caso, o objetivo pode ser purificar o concentrado ou aumentar a recuperação de um componente que sai na corrente de permeado. Um esquema é mostrado na Figura 2.7.



**Figura 2.7** - Esquema de diafiltração em batelada, com adição de solvente no tanque de alimentação.

### 2.1.2. Polarização por concentração e *fouling*

A polarização por concentração (Figura 2.8) é um fenômeno de camada limite, que se caracteriza pelo acúmulo de soluto que foi retido pela membrana próximo à sua superfície (Vasan e Field, 2006).

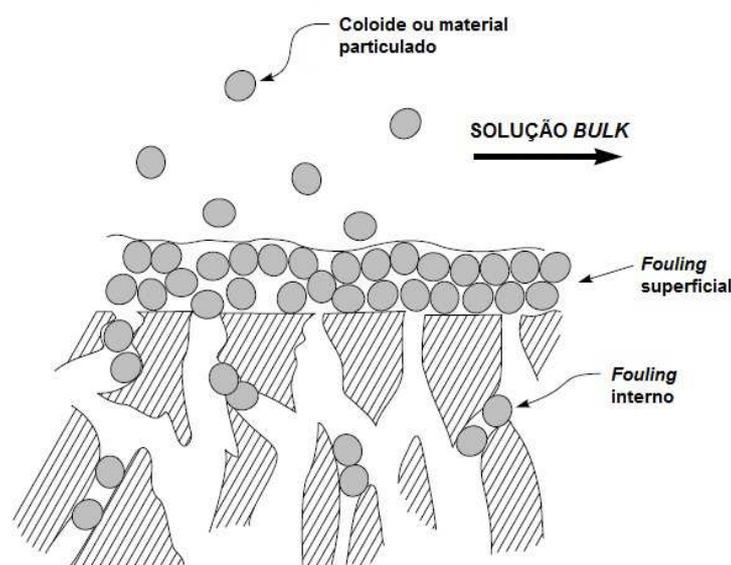


**Figura 2.8** - Esquema da formação da camada polarizada de concentração (adaptado de Chen *et al.*, 2004).

O aumento da concentração na superfície da membrana gera um fluxo difusivo de soluto em direção ao seio da solução de alimentação, porém o fluxo convectivo de soluto em direção à superfície da membrana é maior. A camada polarizada formada provoca uma resistência adicional ao transporte através da membrana, causando redução no fluxo permeado e, em alguns casos, também pode alterar a seletividade. A concentração de soluto pode ser tão alta a ponto de formar uma camada gel na superfície da membrana, quando determinados solutos (por exemplo, proteínas e látex) que atingem concentração de gel estão presentes na solução de alimentação.

A polarização por concentração é um fenômeno inerente aos processos de transporte seletivo, sendo reversível ao cessar a operação do sistema. Em escala laboratorial, pode ser minimizada aumentando-se a velocidade de escoamento do fluido. No entanto, em escala industrial, este método possui limitações. Para minimizar o efeito de camada polarizada, deve-se melhorar o *design* dos módulos de membrana, utilizar promotores de turbulência e desenvolver métodos de controle da vazão de fluido nos módulos.

O *fouling*, termo em inglês para designar a incrustação em membranas, é caracterizado pelo acúmulo de impurezas na superfície ou na matriz da membrana (Figura 2.9), causando diminuição da permeabilidade da membrana e do fluxo permeado. Apesar disso, é reportado que o *fouling* não tem efeito na qualidade do permeado (Gao *et al.*, 2011). O *fouling* permanece quando cessada a operação do sistema, porém pode ser reversível ou irreversível. Se o *fouling* permanecer mesmo após a lavagem química da membrana, ele é dito irreversível.

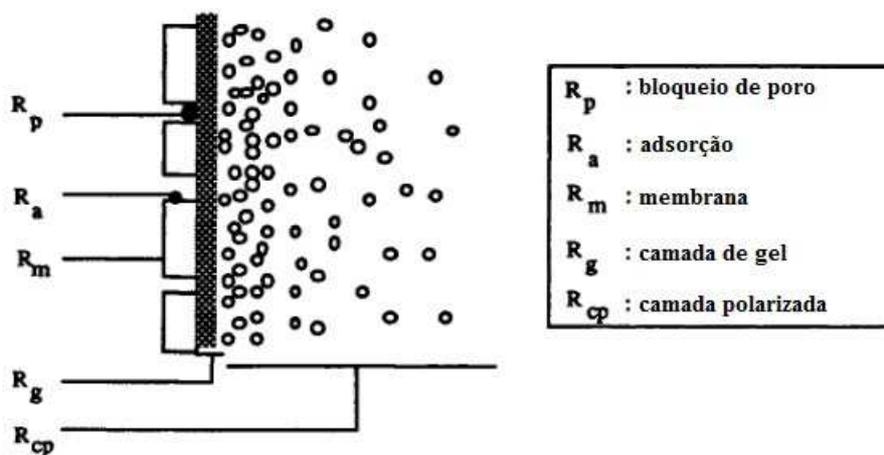


**Figura 2.9** - Representação esquemática de *fouling* superficial e interno em membranas de ultrafiltração (adaptado de Baker, 2004).

O *fouling* pode ocorrer de diversas maneiras, entre elas: bloqueio de poros por partículas com tamanho semelhante ao do poro; adsorção de partículas na superfície ou na matriz da membrana, que causa redução do tamanho ou bloqueio do poro; adesão de microrganismos na superfície da membrana (*biofouling*), que se desenvolvem produzindo um biofilme; precipitação de sais na membrana (*scaling*). Mais de um tipo de *fouling* pode ocorrer simultaneamente em um mesmo processo utilizando membranas.

Na ultrafiltração, podem ocorrer todos os tipos de *fouling*, exceto o *scaling*, que ocorre especificamente em membranas de osmose inversa, uma vez que a precipitação de sais ocorre devido à concentração próximo à superfície da membrana atingir seu limite de solubilidade.

A Figura 2.10 esquematiza as principais resistências ao transporte de massa através de membranas em processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.



**Figura 2.10** - Principais resistências ao transporte de massa através de membranas (adaptado de Noble e Stern, 1995).

Os principais métodos de redução de *fouling* são o adequado pré-tratamento da água de alimentação, escolha apropriada da membrana ou modificação da sua superfície, escolha apropriada do módulo – visando melhorar a hidrodinâmica –, além da otimização das condições de processo e realização de limpezas periódicas.

A redução do fluxo em longo prazo causada pelo *fouling* é o maior limitante da aplicação dos processos com membranas, pois resulta em uma menor produção de água tratada ou maior consumo de energia para atender a demanda de produção, e a

necessidade de limpezas frequentes na membrana com produtos químicos (Nakatsuka *et al.*, 1995).

Uma das grandes linhas de pesquisa na área de membranas é voltada para a caracterização e o entendimento dos mecanismos de formação do *fouling*, formas de reduzi-lo e controlá-lo, em especial para o tratamento de água e efluentes.

Observações típicas do fluxo permeado ao longo do tempo mostram um rápido declínio inicial, seguido de uma redução gradual em longo prazo. Tradicionalmente, o declínio inicial é atribuído à polarização por concentração, enquanto a redução em longo prazo é atribuída a vários tipos de *fouling* da membrana (Chen *et al.*, 2004).

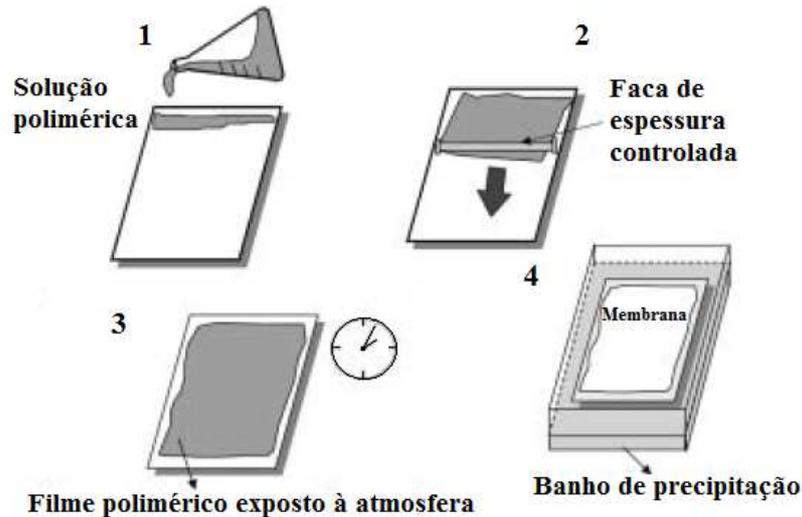
A ocorrência de *fouling* depende de vários fatores, como o material da membrana, as condições da solução de alimentação (natureza dos componentes e concentração) e as condições hidrodinâmicas do processo (Nakatsuka *et al.*, 1995).

Por exemplo, na aplicação de UF em tratamento de água, a matéria orgânica natural presente na água de alimentação – que consiste em uma mistura complexa de ácidos húmico e fúlvico, proteínas e carboidratos – é considerada a maior responsável pelo *fouling* da membrana, devido a suas características hidrofóbicas (Peiris *et al.*, 2010).

## 2.2. Preparo de membranas poliméricas

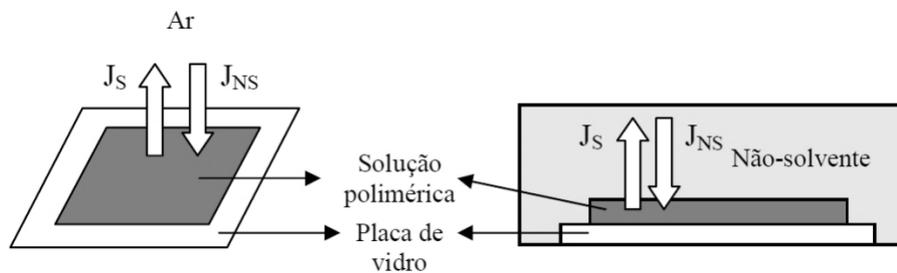
O processo de inversão de fases é o mais utilizado no preparo de membranas poliméricas devido à sua versatilidade, pois possibilita a obtenção de uma grande variedade de morfologias. Esta técnica consiste na passagem, de forma controlada, do polímero em fase líquida para a fase sólida, causada por uma desestabilização termodinâmica da solução polimérica, que induz a separação em duas fases líquidas, uma rica e outra pobre em polímero. A fase rica em polímero dá origem à estrutura da membrana, enquanto a fase pobre origina os poros. A desestabilização pode ocorrer por evaporação do solvente, adição de um não-solvente para o polímero ou mudança de temperatura da solução.

O método mais utilizado para fabricação de membranas porosas assimétricas é o de precipitação do polímero. Este método consiste no espalhamento da solução polimérica sobre uma placa de vidro e subsequente imersão em um banho de não-solvente – chamado de banho de coagulação ou precipitação. Comumente, a etapa de imersão é antecedida de exposição do filme líquido ao ar, para evaporação parcial do solvente, como mostra a Figura 2.11.



**Figura 2.11** - Etapas do processo de inversão de fases pelo método combinado de evaporação e precipitação por imersão em banho de não-solvente (Habert *et al.*, 2006).

Inicialmente, ocorre evaporação do solvente simultaneamente à absorção da umidade do ar pela solução polimérica. Quando a solução é mergulhada no banho de coagulação, o solvente migra para o banho e o não-solvente para a solução polimérica (Barth *et al.*, 2000). Um esquema é apresentado na Figura 2.12.



**Figura 2.12** - Transferência de massa durante a formação da membrana pelo método combinado.

$J_S$  = fluxo de solvente,  $J_{NS}$  = fluxo de não-solvente.

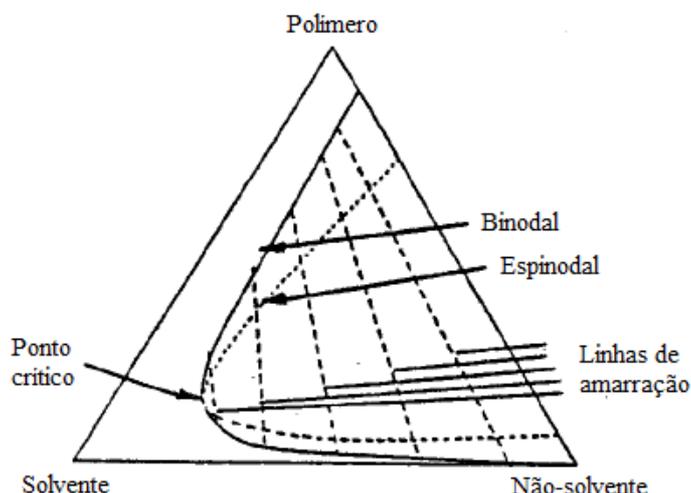
A precipitação por evaporação pode ser feita das seguintes formas: na técnica mais simples, o filme polimérico é espalhado e o solvente é evaporado em atmosfera inerte, gerando membranas densas. Outra técnica é a dita precipitação por evaporação controlada, que ocorre quando o polímero é dissolvido em uma mistura de solvente e não-solvente. Como o solvente é mais volátil, à medida que evapora, a concentração da solução varia, levando à precipitação do polímero. Neste caso, ocorre a formação de membranas assimétricas.

A precipitação térmica ocorre quando o abaixamento da temperatura da solução polimérica causa a precipitação do polímero por diminuição da sua solubilidade no solvente. A taxa de resfriamento influencia na morfologia da membrana.

De acordo com a estrutura que se deseja obter, podem-se variar os parâmetros do processo, como a concentração do polímero na solução, o tipo de solvente, o tempo de evaporação, a composição do banho de coagulação, além da utilização de aditivos, entre outros (Barth *et al.*, 2000).

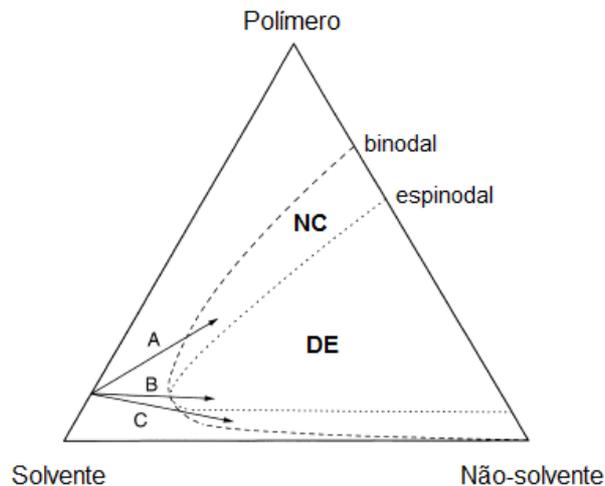
### 2.2.1. Separação líquido-líquido em sistemas ternários

O esquema de um sistema ternário hipotético é apresentado na Figura 2.13. Partindo de uma solução polimérica homogênea (termodinamicamente estável), localizada geralmente no eixo Polímero/Solvente, a separação líquido-líquido irá ocorrer pela adição de um não-solvente para o polímero em quantidade suficiente para que a solução se torne instável. Quando a curva binodal é atingida, ocorre a separação em duas fases líquidas, uma rica e outra pobre em polímero, cujas concentrações são obtidas pela interseção das linhas de amarração com a binodal.



**Figura 2.13** - Representação esquemática de um sistema ternário com região de miscibilidade parcial (adaptado de Mulder, 1996).

A Figura 2.14 mostra possíveis caminhos de precipitação no processo de obtenção de uma membrana em formação durante a inversão de fases.



**Figura 2.14** - Diferentes caminhos de uma solução binária para a região de miscibilidade parcial de um sistema de formação de membrana ternário. NC = Nucleação e crescimento; DE = Decomposição espinodal (adaptado de Barth *et al.*, 2000).

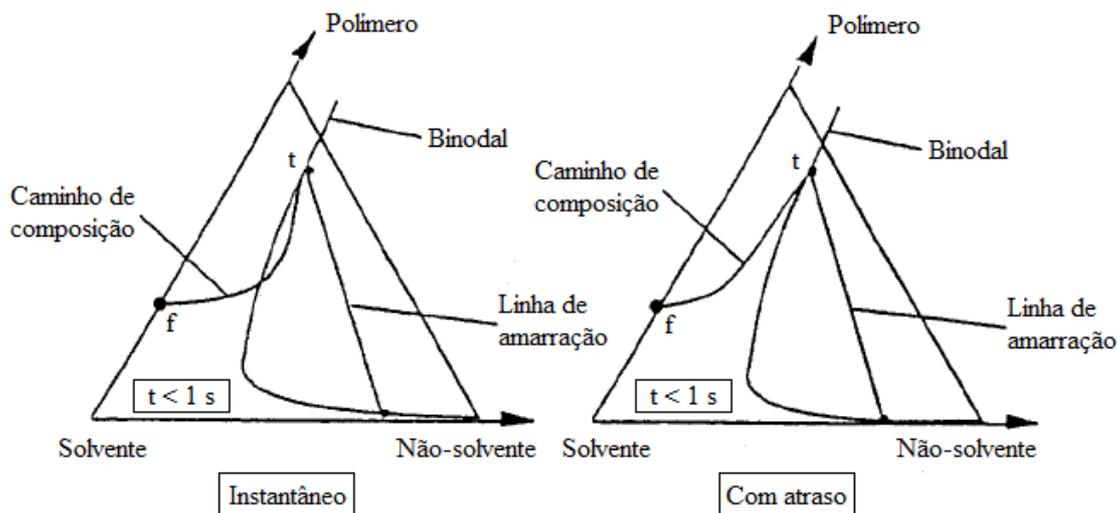
A maneira como a mistura entra na região de miscibilidade parcial e se move através dela define o processo de formação de poros. Quando a inversão de fases ocorre dentro da região metaestável, entre as curvas binodal e espinodal (caminhos A e C), a formação dos poros se dá pelo processo de nucleação e crescimento (NC). Pelo caminho A, ocorre a nucleação das gotículas ricas em solvente e não-solvente e pobres em polímero, que crescem até que a fase contínua rica em polímero nos arredores solidifique pelo aumento da viscosidade, formando, então, os poros da membrana. A coalescência de núcleos antes da solidificação da matriz da membrana leva a estruturas mais porosas e abertas. Pelo caminho C não é possível que haja formação de membranas, visto que os núcleos são formados pelas gotículas ricas em polímero. Por outro lado, quando a inversão ocorre na região instável (caminho B) o mecanismo de formação de poros é chamado de decomposição espinodal (DE). Neste caso, uma súbita mudança de composição (ou temperatura) leva à separação espontânea da solução em pequenas regiões interconectadas de alta e baixa concentração de polímero, ocorrendo flutuações na composição. A amplitude dessas oscilações aumenta com o tempo, pois as moléculas dos componentes da mistura movem-se de regiões de baixa concentração para regiões de alta concentração. Quando a concentração da fase minoritária é suficientemente alta, a decomposição espinodal prossegue através da formação de estruturas bicontínuas. Tanto a fase rica em polímero quanto a pobre são completamente interligadas (Van de Witte *et al.*, 1996; Barth *et al.*, 2000; Carvalho, 2005).

Na Figura 2.15 podem ser observadas as prováveis estruturas formadas a partir de cada um desses caminhos.



**Figura 2.15** - Representação esquemática das possíveis estruturas formadas pelos caminhos (a) A, (b) B e (c) C da Figura 2.14 (adaptado de Van de Witte *et al.*, 1996). A cor branca representa a fase rica em polímero, e a cor preta, a fase pobre em polímero.

Também é possível distinguir dois tipos de mecanismo de separação de fases, que levam à formação de diferentes tipos de estruturas de membranas. Na Figura 2.16 é possível observar dois caminhos de composição ao longo da espessura do filme polimérico imediatamente após a imersão ( $t < 1$  s).



**Figura 2.16** - Esquema do caminho de composição de um filme polimérico imediatamente após a imersão em banho de não-solvente.  $t$  = topo,  $f$  = fundo (adaptado de Mulder, 1996).

O ponto  $t$  representa o topo do filme, onde se situa a interface filme/banho e se dá o início da difusão, enquanto o ponto  $f$  representa o fundo, que está em contato com o suporte e apresenta concentração igual à inicial. No sistema à esquerda, as composições da camada superior do filme atravessam a binodal, indicando que a separação líquido-líquido ocorre imediatamente após a imersão, sendo este

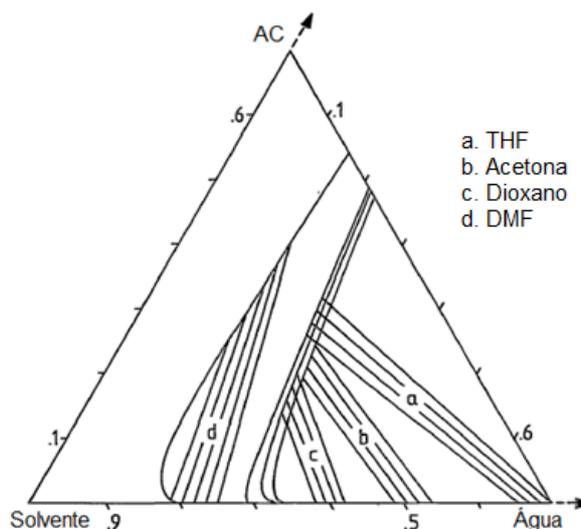
mecanismo dito instantâneo. Já no sistema à direita, todas as composições abaixo do topo se encontram na região monofásica e ainda são miscíveis, ou seja, imediatamente após a imersão, a separação líquido-líquido ainda não ocorreu. Após algum tempo, o caminho de composição atravessará a binodal, levando à separação das fases, por isso este mecanismo é dito com atraso.

Quando a separação de fases ocorre instantaneamente, obtêm-se membranas com uma fina camada de topo porosa e uma estrutura altamente porosa (com macrovazios), portanto sendo adequadas para utilização em MF ou UF. No entanto, quando o processo de separação de fases ocorre após certo período de tempo, são obtidas membranas com uma camada de topo densa e relativamente mais espessa e uma estrutura porosa, em geral de células fechadas e sem macrovazios. O tipo de mecanismo é determinado principalmente pela interação entre solvente e não solvente e pela composição do banho de coagulação. Em ambos os casos, a espessura da camada de topo depende dos diversos parâmetros envolvidos no processo de inversão de fases (Wienk, 1996).

### **2.2.2. Efeito do solvente**

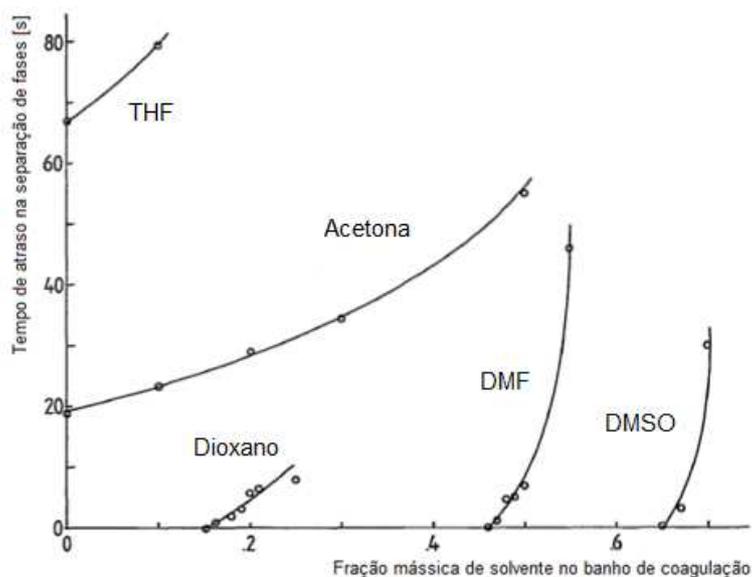
Geralmente, o polímero é escolhido de acordo com a aplicação a que se destina a membrana. O não-solvente mais utilizado é a água, devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade. O solvente a ser utilizado deve, além de solubilizar o polímero, ser miscível com o não-solvente. Dependendo da afinidade entre eles, o sistema apresentará um determinado mecanismo de separação de fases e, portanto, diferentes estruturas podem ser obtidas.

Quanto maior a afinidade entre solvente e não-solvente, maior é a região de instabilidade no sistema ternário e, portanto, a faixa de composições onde ocorre a separação de fases aumenta (Carvalho, 2005). Além disso, quanto maior a miscibilidade entre eles, maior a inclinação das linhas de amarração, como se pode observar na Figura 2.17, onde se tem que a miscibilidade da água com dimetilformamida (DMF) > dioxano > acetona > tetraidrofurano (THF) (Reuvers, 1987).



**Figura 2.17** - Curvas binodais e linhas de amarração calculadas para os sistemas ternários Acetato de Celulose (AC)/Solvente/Água (adaptado de Reuvers, 1987).

A afinidade entre solvente e não-solvente também determina o tipo de mecanismo de separação líquido-líquido, como já citado anteriormente. Na Figura 2.18 é possível observar que quanto menor a afinidade entre eles, maior o tempo de atraso para o início da separação de fases.

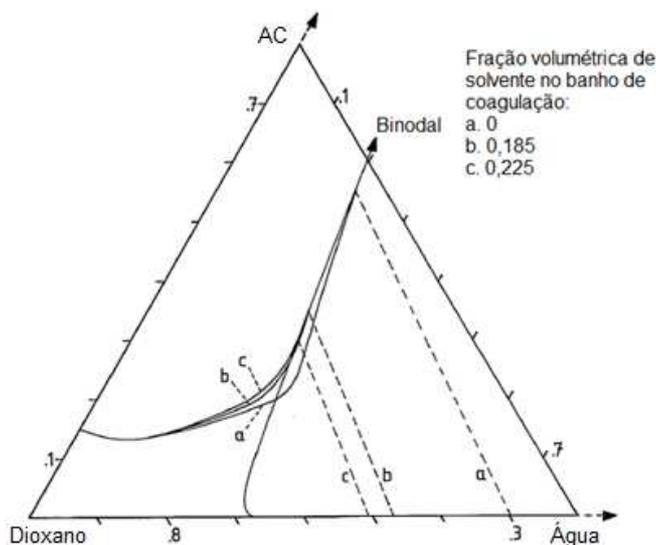


**Figura 2.18** - Tempo de atraso para o início da separação de fases após imersão de uma solução 15 % vol. de acetato de celulose em diferentes solventes em banho de coagulação com razões água/solvente iniciais variáveis (adaptado de Reuvers, 1987).

Para os solventes que apresentam alta interação com a água, o mecanismo é instantâneo, e, portanto, a maior afinidade é a do solvente que necessita de maior fração mássica no banho de coagulação para se observar atraso na separação das fases. Neste caso, a miscibilidade da água com dimetilsulfóxido (DMSO) > DMF > dioxano > acetona > THF (Reuvers, 1987).

### 2.2.3. Efeito da composição do banho de coagulação

A adição de solvente no banho de coagulação também afeta o tipo de estrutura da membrana. A quantidade máxima de solvente que pode ser adicionada é determinada pela posição da binodal. Dependendo da quantidade adicionada, é possível mudar o mecanismo de instantâneo para com atraso. Na Figura 2.19, observa-se que com banho de água pura (caminho a), a separação de fases ocorre instantaneamente, pois o caminho de composição atravessa a binodal. Adicionando-se 18,5 % vol. de solvente no banho (caminho b), há uma mudança no caminho de composição muda, mas o mecanismo ainda é instantâneo. No entanto, com a adição de 22,5 % vol. de solvente (caminho c), observa-se o mecanismo com atraso.

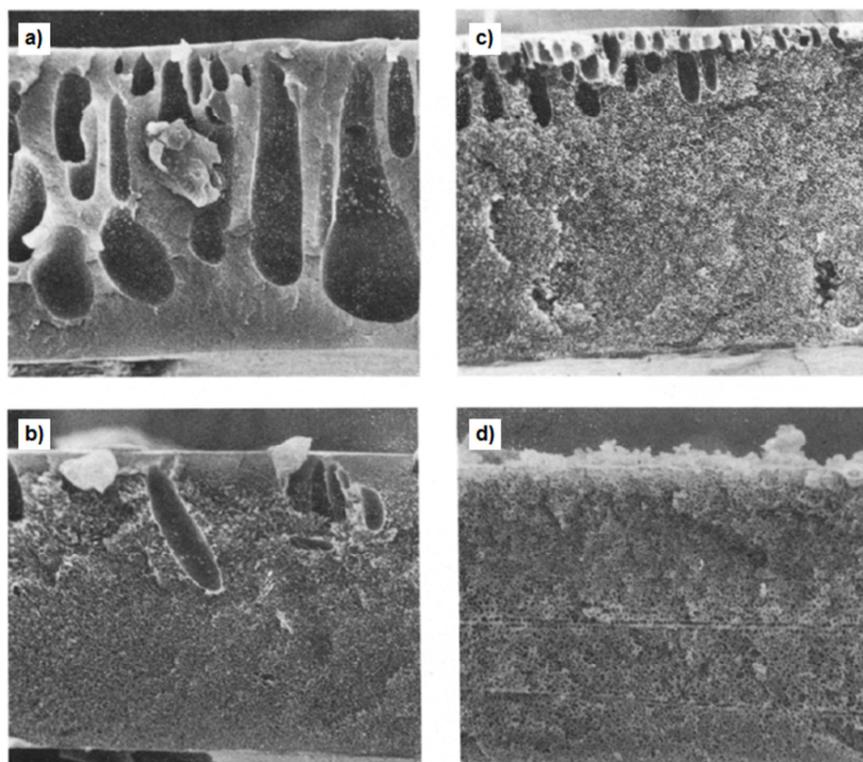


**Figura 2.19** - Caminhos de composição iniciais calculados para soluções 15 % vol. de acetato de celulose em dioxano imersas em banho de coagulação com composições iniciais variáveis (adaptado de Reuvers, 1987).

O aumento da quantidade de solvente no banho de coagulação leva a uma diminuição na concentração de polímero na interface filme/banho. Portanto, com a adição de solvente no banho de coagulação, ocorrem dois efeitos opostos: enquanto o

atraso na separação de fases tende a gerar membranas densas ou com poros pequenos, a baixa concentração de polímero na interface tende a produzir membranas com poros grandes.

Na Figura 2.20, pode-se observar que a adição de solvente no banho de coagulação diminuiu a formação de macrovazios, devido ao atraso provocado no mecanismo de precipitação da membrana.



**Figura 2.20** - Fotomicrografias da seção transversal de membranas preparadas a partir de uma solução de Nomex/dimetilacetamida (DMAc) e precipitadas em banho de coagulação de água com (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 60 % e (d) 75 % de DMAc (adaptado de Strathmann *et al.*, 1975). Nomex é o nome comercial de uma meta-aramida fabricada pela DuPont.

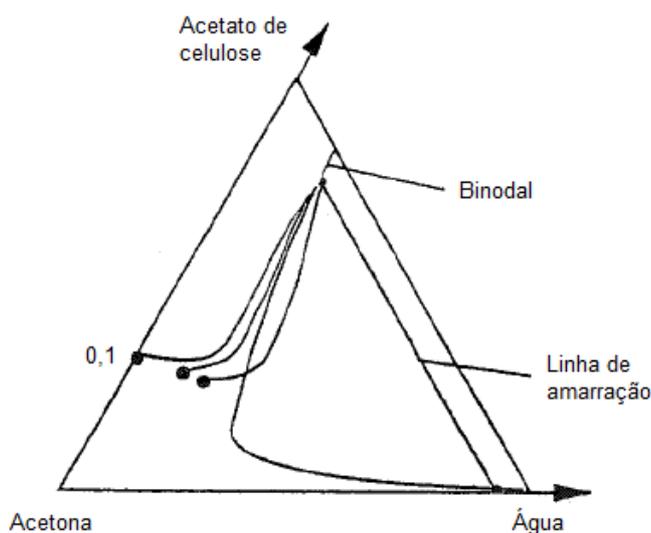
#### 2.2.4. Efeito da concentração do polímero

Outro parâmetro que tem influência nas propriedades da membrana formada é a concentração do polímero. O aumento da concentração de polímero na solução de espalhamento leva a um aumento na concentração deste na interface filme/banho, produzindo membranas com uma camada de topo menos porosa quando o mecanismo é instantâneo. Já em membranas densas, quando o mecanismo é com atraso, o aumento da concentração de polímero na interface filme/banho aumenta a

resistência à transferência de massa de solvente e não-solvente, levando ao aumento da espessura da camada de topo densa.

### 2.2.5. Efeito da composição da solução de espalhamento

Também é possível adicionar não-solvente na solução de espalhamento, desde que esta permaneça uma mistura homogênea. A quantidade máxima que pode ser adicionada pode ser calculada a partir do diagrama ternário. Com a adição de não-solvente na solução de espalhamento é possível mudar o mecanismo de com atraso para instantâneo, como mostra a Figura 2.21. Quando a solução é composta apenas de polímero e solvente, a formação da membrana ocorre através do mecanismo com atraso, obtendo-se membranas densas. Ao se adicionar água na solução, o caminho de composições se aproxima da binodal, até cruzá-la eventualmente. O mecanismo é, neste caso, instantâneo, obtendo-se membranas com estruturas mais abertas.



**Figura 2.21** - Caminhos de composição calculados para o sistema acetato de celulose/acetona/água, variando a concentração de água na solução de espalhamento (adaptado de Reuvers, 1987).

### 2.3. Caracterização de membranas

É importante destacar que as técnicas de caracterização de membranas porosas e densas são, em geral, distintas.

A caracterização de membranas porosas pode ser dividida em dois tipos: parâmetros relacionados à estrutura da membrana, como tamanho de poro,

distribuição de tamanhos de poro, porosidade e espessura da camada de topo; e parâmetros relacionados à permeação, como permeância, retenção a solutos e massa molar de corte.

Ainda, podem-se caracterizar as propriedades relacionadas ao material da membrana – como as propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e a resistência química –, que são importantes para se determinar as condições de operação a que a membrana poderá ser submetida.

Nesta seção, são definidas e explicadas as propriedades relacionadas à permeação que foram caracterizadas neste trabalho.

### 2.3.1. Permeabilidade e permeância

A permeabilidade é uma propriedade que quantifica o desempenho de permeação da membrana, ou seja, determina a quantidade de solução permeada por unidade de tempo, área e pressão.

Para membranas porosas, é válida a Lei de Darcy:

$$J = L_p \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (2.1)$$

onde  $J$  é o fluxo permeado,  $L_p$  é a permeabilidade,  $\Delta P$  é a pressão transmembrana, e  $\Delta x$  é a espessura da membrana. A pressão transmembrana é definida como a diferença entre a média aritmética das pressões de entrada e saída do módulo e a pressão da corrente de permeado, que em geral é a pressão atmosférica.

A permeabilidade depende não só das características da membrana, como material e morfologia, mas também das características da solução a ser filtrada e da temperatura de operação. Na representação mais simples possível, em que os poros da membrana são considerados cilindros paralelos, o fluxo permeado pode ser descrito pela Equação de Hagen-Poiseuille (Equação 2.2), onde  $\varepsilon$  é a porosidade superficial da membrana,  $r_p$  é o raio dos poros,  $\mu$  é a viscosidade da solução e  $\tau$  é a tortuosidade dos poros.

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r_p^2 \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \tau \Delta x} \quad (2.2)$$

Quando o fluido é a água,  $L_P$  é chamada permeabilidade hidráulica. A medida da permeabilidade hidráulica serve para caracterizar a membrana, além de indicar o grau de integridade da mesma.

Como a membrana está compactada durante o processo, sua espessura não é conhecida. Portanto se utiliza a permeância, que é a razão entre a permeabilidade e a espessura da membrana, ou seja:

$$K = \frac{L_P}{\Delta x} \quad (2.3)$$

Assim, a Equação 2.1 fica:

$$J = K \Delta P \quad (2.4)$$

### 2.3.2. Retenção e massa molar de corte

A retenção é a fração de um componente presente na solução de alimentação que é retida pela membrana.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_A} \quad (2.5)$$

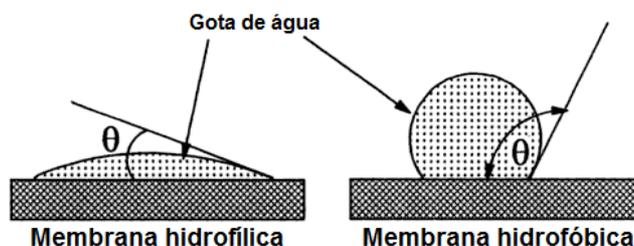
onde  $R$  é a retenção,  $C_P$  é a concentração do componente na corrente de permeado e  $C_A$  é a concentração do componente na corrente de alimentação. Esta retenção é na verdade a retenção observada, pois a retenção intrínseca considera a concentração na superfície da membrana ( $C_M$ ), que é difícil de ser determinada.

A partir da medida de retenção de solutos de diferentes massas molares, pode-se traçar uma curva de retenção da membrana, que relaciona a retenção do soluto com sua massa molar. Como citado anteriormente, a massa molar de corte é a massa molar que é retida em 90 % pela membrana e sua determinação é feita pela interpolação da curva de retenção.

### 2.3.3. Caráter hidrofílico

O caráter hidrofílico do material é um parâmetro importante a ser considerado na escolha da membrana, pois ele condiciona as interações solvente-membrana e soluto-membrana. Membranas hidrofílicas são, em geral, mais adequadas para aplicações em que a corrente de alimentação é aquosa, principalmente quando estão presentes moléculas hidrofóbicas na solução a ser filtrada, pois estas causam *fouling* severo em membranas hidrofóbicas. Ainda, a energia de interação entre moléculas hidrofóbicas e uma superfície hidrofílica é menor, conseqüentemente é mais fácil regenerar a superfície por meio de lavagem. No entanto muitas membranas poliméricas robustas, ou seja, que podem operar em largas faixas de temperatura, pressão e pH sem serem danificadas, são hidrofóbicas ou pouco hidrofílicas (Cheryan, 1998; Drioli e Giorno, 2010).

Uma medida de hidrofilicidade relativa de uma membrana é o ângulo de contato, que mede a molhabilidade da superfície. Se uma gota de água entra em contato com um material hidrofílico, ela se espalha pela superfície, resultando em um ângulo de contato baixo ou igual a zero. Se o material fosse hidrofóbico, a gota seria repelida, levando-a ao mínimo contato possível com a superfície, resultando em um alto ângulo de contato, como mostra a Figura 2.22 (Cheryan, 1998).

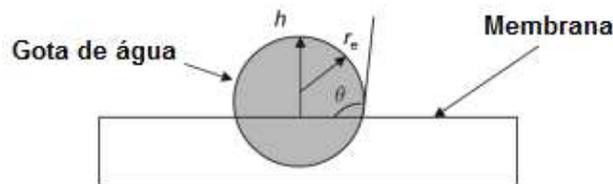


**Figura 2.22** - Representação do ângulo de contato de uma superfície (adaptado de Cheryan, 1998).

Contudo, é difícil se obter boas medidas de ângulo de contato para membranas porosas, uma vez que ele é afetado pela rugosidade e porosidade da superfície. A pureza da água e a técnica de medida utilizada também afetam o valor do ângulo de contato (Cheryan, 1998).

A técnica mais utilizada para medir o ângulo de contato é o método da gota sésil, na qual uma gota de água é pingada sobre a superfície do material. A molhabilidade do material é caracterizada pelo ângulo de contato entre a superfície do sólido e a tangente à superfície do líquido a partir do ponto de contato. Por convenção,

o ângulo é medido na parte interna do líquido (Figura 2.23). O ângulo de contato é obtido diretamente a partir de uma imagem da gota repousando sobre o sólido. Medindo-se os parâmetros geométricos da gota – altura ( $h$ ) e raio ( $r_e$ ) da gota –, calcula-se o ângulo de contato ( $\theta$ ) através da Equação 2.6 (Drioli e Giorno, 2010).



**Figura 2.23** - Método da gota séssil para medida do ângulo de contato (adaptado de Drioli e Giorno, 2010).  $h$  = altura da gota;  $r_e$  = raio da gota;  $\theta$  = ângulo de contato.

$$\cos \theta = \frac{1 - \left(\frac{h}{r_e}\right)^2}{1 + \left(\frac{h}{r_e}\right)^2} \quad (2.6)$$

Este método requer que a amostra esteja seca, uma vez que a presença de água na estrutura modifica o valor do ângulo de contato. Esse condicionamento apresenta uma desvantagem, pois o processo de secagem pode modificar as propriedades da superfície, o que afeta o valor do ângulo de contato medido (Drioli e Giorno, 2010).

#### 2.3.4. Resistências ao fluxo permeado

O fluxo permeado também pode ser escrito em função das resistências ao transporte de massa, como mostra a Equação 2.7, onde  $R_t$  é a resistência total.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad (2.7)$$

Pelo modelo das resistências em série, a resistência total pode ser escrita como uma soma das diferentes resistências que atuam no processo. Dependendo do tipo de membrana utilizada e da solução a ser filtrada, a forma de se escrever a resistência total varia. Neste trabalho, utilizou-se a definição utilizada por Boributh *et al.* (2009), em que a resistência total é a soma das resistências da membrana ( $R_m$ ), da camada polarizada ( $R_{pc}$ ) e do *fouling* ( $R_f$ ).

$$R_t = R_m + R_{pc} + R_f \quad (2.8)$$

A resistência da membrana é igual à resistência total do processo quando o fluido é a água ( $w$ ), ou seja:

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot R_m} \quad (2.9)$$

Substituindo a Equação 2.4 na Equação 2.9, tem-se que a resistência da membrana é inversamente proporcional à permeância hidráulica.

$$R_m = \frac{1}{\mu_w \cdot K} \quad (2.10)$$

Ao cessar a operação, cessa também a polarização por concentração, e o fluxo de água ( $J_w^*$ ) fica limitado apenas pelas resistências da membrana e do *fouling*. A resistência do *fouling* pode ser calculada pela Equação 2.11.

$$J_w^* = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot (R_m + R_f)} \quad (2.11)$$

Assim, a resistência causada pela polarização por concentração pode ser calculada:

$$R_{pc} = R_t - R_m - R_f \quad (2.12)$$

Ainda, pode-se escrever a resistência do *fouling* como:

$$R_f = R_{fr} + R_{fi} \quad (2.13)$$

onde  $R_{fr}$  é a resistência do *fouling* reversível, que é o *fouling* passível de remoção através de limpezas da membrana, e  $R_{fi}$  é a resistência do *fouling* irreversível, que permanece mesmo depois da limpeza. Portanto, após a limpeza da membrana, o fluxo

de água ( $J_w^{**}$ ) fica limitado apenas pelas resistências da membrana e do *fouling* irreversível. A resistência do *fouling* irreversível pode ser calculada pela Equação 2.14.

$$J_w^{**} = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot (R_m + R_{fi})} \quad (2.14)$$

Assim, a resistência causada pelo *fouling* reversível pode ser calculada:

$$R_{fr} = R_f - R_{fi} \quad (2.15)$$

## 2.4. Modificação de membranas

A modificação de membranas é realizada a fim de se atingir determinada propriedade final. Entre os principais objetivos estão a diminuição da tendência ao *fouling* e/ou ao *biofouling*, o aumento da permeância, o aumento da seletividade, o aumento da biocompatibilidade e o aumento da resistência mecânica das membranas (Zhao *et al.*, 2013).

As membranas podem ser modificadas antes, durante ou após sua síntese. A pré-modificação pode ser feita pela modificação do polímero através da introdução de grupos funcionais – como, por exemplo, a sulfonação – ou a copolimerização com polímeros hidrofílicos. Durante a síntese, a modificação ocorre por blendagem com aditivos, que podem ser polímeros hidrofílicos, copolímeros anfífilicos ou nanopartículas inorgânicas. A pós-modificação é feita por recobrimento da superfície com um aditivo hidrofílico ou por enxerto de grupos funcionais (*grafting*) (Susanto e Ulbricht, 2009; Liu *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2013).

Apesar de a blendagem ser termodinamicamente complexa e a adição de um novo componente na solução de espalhamento produzir membranas com estruturas diferentes da membrana sem modificação, é uma técnica simples e que não necessita de etapas adicionais no processo de fabricação de membranas. Além disso, possibilita a formação de diversos tipos de membranas com propriedades distintas (Susanto e Ulbricht, 2009). Outra vantagem, em comparação à modificação superficial, é que tanto a parede dos poros quanto a superfície externa da membrana são modificados com o aditivo (Liu *et al.*, 2011).

Na literatura encontram-se diversos estudos que abordam a modificação hidrofílica de membranas poliméricas, utilizando os mais variados aditivos.

Polímeros hidrofílicos são normalmente utilizados como agentes formadores de poro, uma vez que são solúveis em água e tendem a migrar para o banho de coagulação, não permanecendo na matriz da membrana formada. A adição desses polímeros na solução é feita com o objetivo de aumentar o tamanho dos poros e a porosidade, e suprimir a formação de macrovazios, que são indesejáveis, pois diminuem a resistência mecânica da membrana. No entanto, dependendo do par polímero-solvente, da massa molar e da concentração do aditivo e das condições da inversão de fases, um efeito contrário pode ser observado. Os agentes formadores de poro mais utilizados são o polietilenoglicol (PEG) e a polivinilpirrolidona (PVP) (Susanto e Ulbricht, 2009).

Su *et al.* (2008) prepararam blendas de PES com um copolímero de fosforilcolina a fim de produzir membranas de ultrafiltração com propriedade *antifouling*. A adição do copolímero promoveu o aumento da hidrofilicidade da membrana, cujo ângulo de contato diminuiu com o aumento da concentração do aditivo. A quantidade de proteína adsorvida na superfície diminuiu consideravelmente com o aumento da concentração do copolímero, de cerca de 70 a 10,6  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  para a membrana com maior concentração de aditivo (8 %). Quanto ao desempenho no processo de ultrafiltração, as membranas modificadas apresentaram maior permeância e recuperação de fluxo, no entanto a retenção proteica caiu de 99 % para a membrana sem modificação até 56 % para a membrana com 8 % de aditivo.

Outra modificação que vem sendo bastante estudada é a adição de nanopartículas inorgânicas em membranas poliméricas, principalmente para melhoria da hidrofilicidade e, conseqüentemente, da resistência ao *fouling*, e das propriedades mecânicas. Os materiais mais utilizados são  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{AgNO}_3$  (Kim e Van der Bruggen, 2010; Liu *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2013). As nanopartículas de prata, em especial, vêm sendo bastante utilizadas por possuírem propriedades antibacterianas, melhorando a resistência das membranas também ao *biofouling* (Ahmad *et al.*, 2013).

Huang *et al.* (2012) prepararam membranas de ultrafiltração de PES utilizando um aditivo comercial à base de nanopartículas de prata (nanoAgZ). A incorporação do aditivo na estrutura das membranas aumentou sua hidrofilicidade. No teste de ultrafiltração proteica, as membranas modificadas apresentaram maiores fluxos, menores perdas de fluxo relativas – 63 % para a membrana não modificada e 78 %

para a membrana com 1 % de aditivo –, e a retenção foi um pouco menor que as membranas sem modificação – queda de 98 % para 95 a 97 %, dependendo da concentração do aditivo. As membranas com aditivo inibiram o crescimento de *E. coli* e *Pseudomonas sp.*, enquanto as membranas sem aditivo não apresentaram nenhuma propriedade antibacteriana. Nos testes de *biofouling*, ocorreu a formação de colônias na superfície da membrana sem modificação, já nas membranas aditivadas se observaram apenas algumas células individuais aderidas na superfície.

A busca por aditivos que melhorem as propriedades *antifouling* das membranas é intensa, pois, como dito anteriormente, este fenômeno é responsável pela diminuição do desempenho e pelo aumento do custo dos processos que utilizam membranas. Materiais que apresentam características capazes de propiciar mudanças significativas nas propriedades da membrana são desejados. Entre esses materiais, inclui-se a quitosana, que é um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina, segundo biopolímero mais abundante encontrado na natureza depois da celulose e que está presente na casca de crustáceos. A quitosana tem atraído muito interesse dos cientistas devido à sua natureza biológica e por ser hidrofílica, não-tóxica, biodegradável, biocompatível e apresentar atividade antimicrobiana. Por isso, apresenta diversas aplicações em processos com membranas, tendo sido reportados trabalhos nas áreas de liberação controlada de medicamentos, engenharia de tecidos, enriquecimento de oxigênio, células a combustível, tratamento de água e efluentes, tecnologias de barreira, entre outros (Zeng e Ruckenstein, 1996; Krajewska, 2005; Boributh *et al.*, 2009; Pillai *et al.*, 2009). Na área de tratamento de água, a quitosana vem sendo estudada tanto como material base para a formação da membrana quanto como aditivo.

O uso da quitosana como aditivo foi avaliado por Boributh *et al.* (2009), que modificaram membranas de microfiltração comerciais de PVDF com solução de quitosana, a fim de obterem membranas de ultrafiltração hidrofílicas com propriedade *antifouling*. A hidrofilicidade das membranas modificadas aumentou com o aumento da concentração de quitosana e tempo de modificação. Nos testes de ultrafiltração proteica, as membranas modificadas apresentaram menor redução de fluxo com o tempo – em torno 70 %, enquanto a membrana sem modificação teve redução de 90 % do fluxo inicial –, e maior recuperação de fluxo do que a membrana original – 57 % após limpeza básica, contra 10 % da membrana original. Ainda, observou-se menor quantidade de proteína adsorvida na superfície das membranas modificadas em todos os valores de pH testados.

Musale *et al.* (1999) também modificaram membranas de microfiltração com solução de quitosana, mas utilizando a poliacrilonitrila (PAN) como polímero base. As membranas modificadas apresentaram menores tamanhos de poro e massa molar de corte, sendo caracterizadas como de ultrafiltração. Além disso, a distribuição de tamanhos de poro foi mais estreita do que a membrana sem modificação. O fluxo permeado de água, no entanto, diminuiu cerca de 50 %, uma vez que ocorreu uma grande redução no tamanho dos poros.

Uma das limitações da aplicação da quitosana em sistemas poliméricos é a sua solubilidade, pois não é solúvel em água nem em solventes orgânicos comuns. A quitosana é solúvel em soluções ácidas diluídas de ácidos fórmico, acético, clorídrico e nítrico, mas não em ácidos fosfórico e sulfúrico, sendo o ácido acético 1 % vol. o mais utilizado (Pillai *et al.*, 2009). Por isso, poucos trabalhos utilizando a quitosana como aditivo durante o processo de síntese foram reportados. Contudo, se utilizada apenas como recobrimento, a quitosana se encontra apenas na superfície da membrana – e não em toda a sua estrutura – e pode ser lixiviada ao longo da operação. Existem muitos trabalhos reportados sobre a funcionalização da quitosana para torná-la organossolúvel. A maioria, no entanto, possui outros objetivos, que não o de utilizar a quitosana modificada como aditivo em membranas.

Dentre os poucos trabalhos encontrados na literatura utilizando quitosana organossolúvel para a incorporação em membranas, destaca-se o realizado por Padaki *et al.* (2011), que sintetizaram blendas de PSf com N-ftaloil-quitosana para dessalinização de águas. As membranas com 5 e 10 % de ftaloil-quitosana apresentaram características de nanofiltração, com alta rejeição aos sais testados (70 % NaCl, 75 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 90 % MgSO<sub>4</sub>), enquanto as com 15 e 20 % se mostraram de ultrafiltração, com rejeição bastante inferior a esses mesmos sais (10 e 20 % NaCl, 20 e 40 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 30 e 45 % MgSO<sub>4</sub>). O aumento da fração de ftaloil-quitosana nas blendas promoveu o aumento da hidrofiliidade, dos tamanhos de poro, da MMC e da permeância das membranas.

## 2.5. Considerações finais

De acordo com o que foi exposto neste capítulo, o desenvolvimento de membranas que apresentem maior caráter hidrofílico e, conseqüentemente, sejam resistentes ao *fouling*, é de grande importância científica e tecnológica, uma vez que essas membranas se mostraram capazes de superar as limitações dos processos discutidas anteriormente. É necessário buscar o aumento do fluxo permeado e a

minimização da tendência ao *fouling*, mas sem perda considerável de seletividade. Ainda, considerando a produção industrial e posterior utilização das membranas, é desejável que a modificação não seja dispendiosa e boas propriedades mecânicas, térmicas e químicas são requeridas.

Pode-se observar que, nos trabalhos anteriormente citados, a utilização da quitosana na modificação hidrofílica de membranas apresentou bons resultados no combate ao *fouling*, no entanto, devido à sua solubilidade, ela não é utilizada como aditivo durante o preparo de membranas. Há poucos trabalhos na literatura que modificam a quitosana para utilizá-la dessa forma, apesar de ser uma alternativa com boas perspectivas para atingir resultados mais duradouros, se comparado com o simples recobrimento do material. Ainda, o trabalho de Padaki *et al.* (2011) mostrou que a ftaloil-quitosana conferiu maior hidroflicidade às membranas de polissulfona, sendo, portanto, um aditivo promissor para a redução do *fouling* – que, por não ser seu objetivo, não foi avaliada em sua pesquisa. Por isso, este trabalho testou a utilização da ftaloil-quitosana como aditivo durante o preparo de membranas à base de polietersulfona, com o objetivo de conferir-lhes propriedade *antifouling*.



## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Materiais

#### 3.1.1. Par polímero/solvente

O polímero utilizado no preparo das membranas foi a polietersulfona (Ultrason<sup>®</sup> E 6020 P,  $M_w = 46-55$  kDa), gentilmente cedido pela empresa BASF. Segundo o fabricante, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da polietersulfona é de 225 °C, logo o polímero se encontra no estado vítreo à temperatura ambiente.

Os solventes mais utilizados no preparo de membranas de polietersulfona, cuja unidade repetitiva está representada na Figura 3.1, são N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO) e N-metil-2-pirrolidona (NMP). Neste trabalho foi utilizado o solvente N,N-dimetilacetamida 99 % (Sigma-Aldrich).

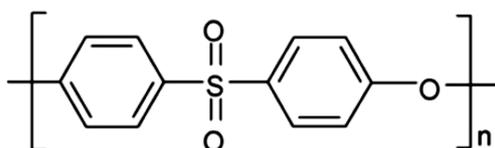


Figura 3.1 - Polietersulfona.

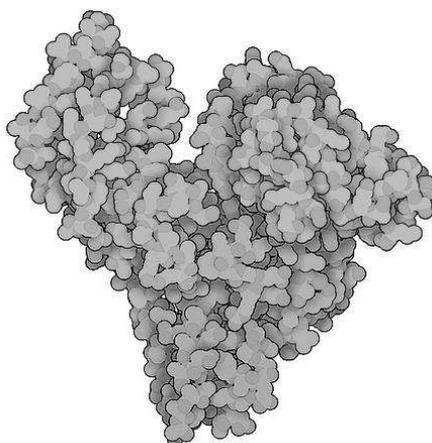
#### 3.1.2. Aditivo

O aditivo utilizado na modificação das membranas foi a ftaloil-quitosana (FQ), obtida a partir da reação de ftaloilação da quitosana. Para essa reação foram utilizados quitosana de baixa viscosidade (Sigma-Aldrich), anidrido ftálico e DMF (Merck).

### 3.1.3. Outros

Para a caracterização da MMC das membranas foram utilizados PEG (4, 6, 10, 15 e 35 kDa, da Merck-Schuchardt) e dextrana (40 e 70 kDa, da Sigma-Aldrich).

A proteína modelo utilizada para o estudo do *fouling* foi a albumina do soro bovino (BSA, do inglês *bovine serum albumin*) da Sigma-Aldrich (A7030), cuja massa molar é de aproximadamente 66 kDa e cuja estrutura pode ser observada na Figura 3.2.

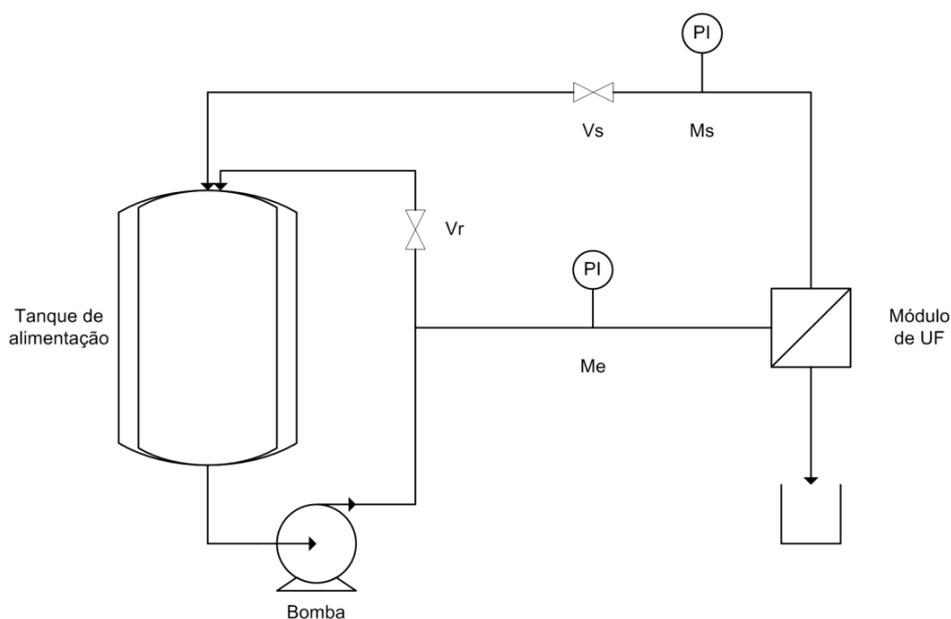


**Figura 3.2** - Molécula de BSA (Sigma-Aldrich).

Para o preparo da solução tampão de BSA foram utilizados fosfato de sódio monobásico monoidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e fosfato de sódio dibásico anidro ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).

## 3.2. Unidade experimental

O sistema de ultrafiltração utilizado para a realização dos testes, conforme o esquema mostrado na Figura 3.3, foi montado no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) e consiste em: um tanque de alimentação encamisado, ligado a um banho termostático; uma bomba centrífuga; um módulo de UF; dois manômetros para indicação das pressões de entrada ( $M_e$ ) e saída ( $M_s$ ) do módulo; uma válvula ( $V_s$ ) à jusante do módulo, para controle da pressão; uma válvula de recirculação ( $V_r$ ) à jusante da bomba, também para controle da pressão.



**Figura 3.3** - Esquema do sistema de UF de bancada ( $V_r$  e  $V_s$  são as válvulas de recirculação e de controle de pressão,  $M_e$  e  $M_s$  são os manômetros para registro da pressão de entrada e saída do módulo).

### 3.3. Metodologia experimental

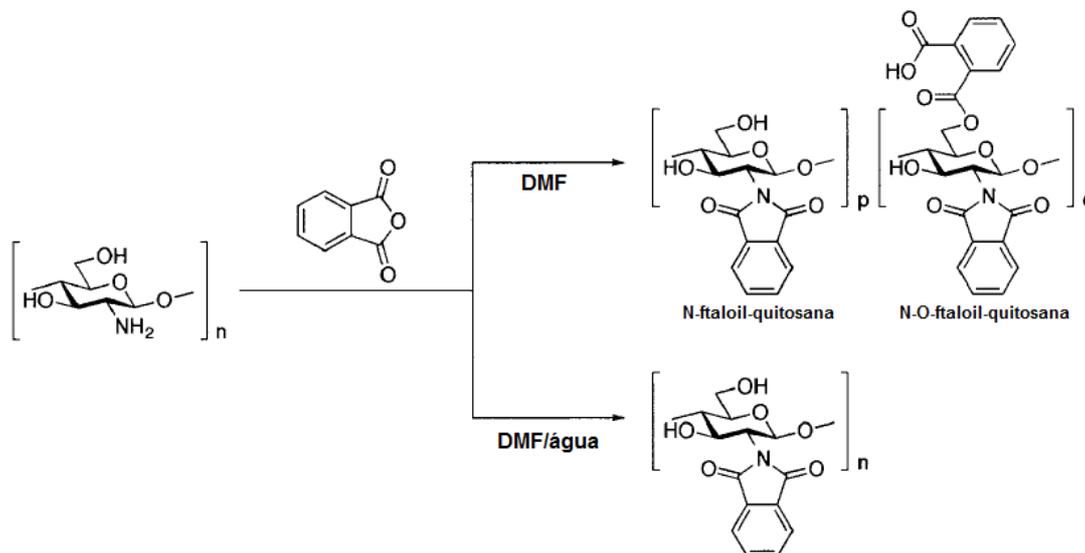
#### 3.3.1. Modificação da quitosana

A quitosana foi modificada através da reação de ftaloilação, a fim de torná-la organossolúvel. Essa reação foi realizada de acordo com procedimentos reportados na literatura (Kurita *et al.*, 2002; Padaki *et al.*, 2011). Um esquema da reação é apresentado na Figura 3.4.

Inicialmente, fez-se a reação segundo o procedimento reportado por Padaki *et al.* (2011). Em um balão de reação contendo 8,20 g de anidrido ftálico, previamente dissolvido em 100 mL de DMF, foram adicionadas 3,00 g de quitosana. A reação foi mantida a 130 °C através de um banho de glicerina e sob atmosfera de  $N_2$ . Deixou-se reagir por 5 h e, após, a mistura reacional foi vertida em água gelada para precipitar a ftaloil-quitosana. O produto foi filtrado e lavado com etanol e, então, seco em estufa a vácuo a 60 °C. Obteve-se um pó de cor marrom clara. O produto desta reação, chamado de FQ(1), foi utilizado em testes preliminares.

Posteriormente, a reação foi refeita, adaptando-a de acordo com o procedimento reportado por Kurita *et al.* (2002). Em vez de se utilizar DMF puro como solvente da reação, foram utilizados 100 mL de uma mistura DMF/água (95 mL de DMF e 5 mL de água destilada). Foram utilizadas 11,06 g de anidrido ftálico e 4,00 g de quitosana, as demais condições da reação foram mantidas. O produto obtido desta

reação, chamado de FQ(2), foi utilizado como aditivo na síntese das membranas descritas no presente trabalho.



**Figura 3.4** - Reação de ftaloilação da quitosana (adaptado de Kurita *et al.*, 2002).

A adição de água ao solvente da reação tem como objetivo proteger o grupamento OH da quitosana, de forma a evitar a O-ftaloilação (Kurita *et al.*, 2002). Neste trabalho, a formação da N-O-ftaloil-chitosana é indesejada, pois a substituição nos dois sítios reativos da quitosana poderia levar a uma diminuição da sua hidrofiliabilidade.

### 3.3.2. Preparo das membranas

A metodologia de preparo das membranas foi definida baseada em diversos trabalhos da literatura, bem como a partir de testes preliminares.

A polietersulfona foi previamente seca em estufa a 60 °C. O preparo das soluções poliméricas foi realizado de acordo com as proporções apresentadas na Tabela 3.1. As soluções foram agitadas com agitador magnético à temperatura ambiente até a dissolução completa do polímero. Para as membranas com aditivo, foi adicionada posteriormente a ftaloil-chitosana, e deixou-se a solução sob agitação de um dia para o outro. A ftaloil-chitosana não dissolveu completamente na solução polimérica, e a solução foi utilizada dessa forma.

**Tabela 3.1** - Composição das soluções poliméricas.

Membrana	Composição (% massa)		
	PES	FQ	DMAc
PES	15	-	85
PES/FQ (95/5)	15	0,9	84,1

Antes do espalhamento, as soluções foram colocadas em um banho de ultrassom por 15 min para remoção das bolhas de ar. As soluções foram espalhadas em placas de vidro utilizando uma faca de espalhamento com espessura de 200  $\mu\text{m}$ . Deixou-se evaporar o solvente em capela por 10 s e então as placas foram imersas em banho de coagulação de água destilada à temperatura ambiente. As membranas formadas foram então lavadas e armazenadas em água destilada para remoção do solvente residual.

Foi mantido um volume fixo de aproximadamente 9 mL de solução a ser espalhada para cada membrana, sendo que da mesma solução inicial foram espalhadas diversas membranas sob as mesmas condições de temperatura e umidade relativa do ar (UR). Como não foi possível obter três membranas com fluxo semelhante, fez-se uma nova batelada de membranas para ambas as formulações. A Tabela 3.2 sumariza a condição ambiente de cada batelada de membranas. A temperatura ambiente e a umidade relativa do ar foram medidas com um termo-higrômetro (IncoTerm 7666.02.0.00) com precisão de  $\pm 1$  °C e  $\pm 5$  %.

**Tabela 3.2** - Condição ambiente durante o preparo das membranas.

Membrana		T <sub>amb</sub> (°C)	UR (%)
PES	Batelada 1	23-24	60-71
	Batelada 2	22-23	60-62
PES/FQ	Batelada 1	23-25	63-68
	Batelada 2	23	54-55

### 3.3.3. Compactação das membranas

Quando submetida à pressão, a membrana sofre deformação mecânica, causando um adensamento da sua microestrutura e, conseqüentemente, o fluxo permeado diminui. Para discriminar a redução do fluxo permeado devida à

compactação daquela devida à polarização por concentração e/ou ao *fouling*, a membrana é compactada com água destilada antes da realização dos testes.

Na compactação, a membrana deve ser submetida a uma pressão maior do que a de operação, para garantir que a membrana não sofrerá compactação durante o teste. Para verificar que a membrana foi compactada ao máximo na pressão utilizada, foram feitas medidas de fluxo permeado, até que este ficasse constante.

No presente trabalho, as membranas foram compactadas a uma pressão transmembrana de 5,5-5,7 bar. As membranas que apresentaram fluxos semelhantes ao final da compactação foram submetidas aos testes de caracterização posteriores, sendo que foram utilizadas três membranas de cada formulação. Essas membranas foram denominadas PES(1), PES(2), PES(3), PES/FQ(1), PES/FQ(2) e PES/FQ(3), sendo que para ambas as formulações, a membrana (3) foi preparada em sua segunda batelada.

### **3.3.4. Permeância hidráulica**

Para a caracterização da permeância hidráulica das membranas foram realizadas medidas de fluxo permeado sob diferentes pressões (na faixa de 3 a 6 bar). O fluxo permeado foi medido cronometrando-se o tempo para permear um determinado volume, medido em proveta graduada. Como mostrado anteriormente, o fluxo permeado varia com a pressão aplicada através de um coeficiente de proporcionalidade, chamado de permeância (Equação 2.4). Assim, para se determinar a permeância hidráulica, basta construir um gráfico com os valores de fluxo permeado *versus* pressão transmembrana e calcular o coeficiente angular da reta obtida.

### **3.3.5. Massa molar de corte**

Para a caracterização da MMC das membranas foram utilizadas soluções de PEG e dextrana de diferentes massas molares, com concentração inicial de aproximadamente 1000 ppm. A pressão transmembrana utilizada foi de 2,2 bar. Após 15 min de operação em reciclo total, foram retiradas amostras das correntes de concentrado e de permeado para análise de sua concentração. Um experimento foi realizado para cada massa molar, sendo que lavagens com água destilada foram feitas no intervalo entre cada um.

### 3.3.6. Teste de ultrafiltração de BSA

Para a realização do teste de UF foi preparada uma solução de 1 g/L de BSA em solução tampão de fosfato (pH = 7,4). A pressão de entrada no módulo foi ajustada em 4,5 bar, de modo que a pressão transmembrana durante os experimentos foi de 4,1-4,3 bar. O experimento foi operado no modo reciclo total durante 4 h, retirando-se, ao final, amostras das correntes de permeado e concentrado para análise de sua concentração. Posteriormente, foi feito um enxágue com água destilada por 30 min, seguido de uma limpeza básica com solução de NaOH (pH = 9-10) por mais 30 min. Foram feitas medidas de fluxo permeado de água antes do experimento ( $J_0$ ), de fluxo permeado de solução de BSA durante o experimento ( $J_i$ ), de fluxo permeado de água após a lavagem com água ( $J_{w1}$ ) e após a limpeza básica ( $J_{w2}$ ).

Com os valores de fluxo permeado obtidos dos experimentos, foram calculadas as resistências ao transporte pelo modelo das resistências em série, a perda de fluxo relativa e a recuperação de fluxo após limpezas.

Devido à dificuldade em manter a temperatura constante em todos os experimentos, o fluxo permeado foi normalizado para a temperatura de 20 °C, de acordo com a Equação 3.1.

$$J_{20} = J_T \cdot \frac{\mu_T}{\mu_{20}} \quad (3.1)$$

onde  $J_{20}$  e  $\mu_{20}$  são o fluxo permeado e a viscosidade dinâmica da solução na temperatura de 20 °C, respectivamente, e  $J_T$  e  $\mu_T$  o fluxo permeado e a viscosidade dinâmica da solução na temperatura  $T$ .

Tanto para a normalização do fluxo quanto para o cálculo das resistências, foi utilizada a viscosidade da água, calculada *online* no aplicativo *CalcSteam* da *Peace Software* (Wischnewski, 2010).

A perda de fluxo foi calculada segundo a Equação 3.2, onde  $J_f$  é o fluxo permeado ao final do experimento.

$$PF(\%) = \frac{J_0 - J_f}{J_0} \quad (3.2)$$

A recuperação de fluxo foi calculada em relação ao fluxo inicial, sendo denominadas  $RF_1$  a recuperação de fluxo após limpeza com água (Equação 3.3), e  $RF_2$  após limpeza básica (Equação 3.4).

$$RF_1 = \frac{J_{w1} - J_f}{J_0} \quad (3.3)$$

$$RF_2 = \frac{J_{w2} - J_{w1}}{J_0} \quad (3.4)$$

### 3.4. Métodos analíticos

#### 3.4.1. Modificação da quitosana

Para confirmar a ocorrência da modificação da quitosana, foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com amostragem por refletância total atenuada (ATR-FTIR, do inglês *Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared*) em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100 e termogravimetria (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*) em um analisador simultâneo termogravimétrico/calorimétrico TA SDT Q600. Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se 32 *scans* e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A análise termogravimétrica foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , a partir da temperatura ambiente até 800  $^{\circ}\text{C}$ , com vazão de  $\text{N}_2$  de 100 mL/min.

#### 3.4.2. Caracterização das membranas

Para o preparo das amostras, as membranas foram secas por troca de solventes, método que consiste na imersão da membrana em não-solventes com tensões superficiais decrescentes, a fim de evitar o colapso dos poros. Assim, as membranas úmidas foram imersas em etanol por 3 h e, posteriormente, em hexano por mais 3 h. Após, as membranas foram deixadas em capela durante a noite para evaporação do hexano.

A morfologia das membranas foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM 5800 (20 kV, recobrimento de platina). Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em  $\text{N}_2$  líquido. Tanto para análise da

superfície quanto da seção transversal, três amostras de cada membrana foram analisadas.

Para verificar a incorporação do aditivo na matriz da polietersulfona, a estrutura química das membranas foi analisada por ATR-FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100) e a estabilidade térmica foi analisada por termogravimetria (TA SDT Q600). A análise termogravimétrica foi realizada em triplicata e nas mesmas condições já citadas.

O caráter hidrofílico das membranas foi avaliado através da medida do ângulo de contato pelo método da gota séssil. Gotas de água foram pingadas com uma microseringa na superfície das membranas, fotos das gotas foram tiradas com um microscópio digital adaptado (Digital Blue QX5) e as imagens foram analisadas com o *software* Surftens 3.0. Para cada formulação, mediu-se o ângulo de contato de três gotas por amostra, em seis amostras.

### **3.4.3. Outros**

As concentrações de PEG e dextrana, para a caracterização da MMC, foram medidas em um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu TOC-V CSH).

As concentrações de BSA foram calculadas a partir de medidas de absorvância feitas em um espectrofotômetro UV-visível (PG Instruments T80) a um comprimento de onda de 288 nm. A curva de calibração foi feita a partir da medida da absorvância de soluções de BSA em tampão de fosfato com concentrações conhecidas (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 e 1,2 g/L) e utilizando o tampão de fosfato como branco (0 g/L).

## **3.5. Análise Estatística**

A análise estatística foi aplicada aos dados relativos a propriedades medidas ou calculadas a partir de análises ou experimentos realizados em triplicata ou mais vezes. A ferramenta utilizada para verificar se os conjuntos de dados das membranas PES e PES/FQ eram significativamente diferentes foi o teste F. O nível de confiança utilizado foi de 95 %.

Na análise do ângulo de contato, como foram analisadas seis amostras de cada membrana, e em cada amostra foram feitas três medidas, fez-se um teste de comparação de variâncias. Tanto para o cálculo da média e desvio padrão quanto para o teste F, foram desconsideradas as amostras que apresentaram variância entre

as medidas do ângulo de contato das três gotas maior do que a variância entre os valores médios de ângulo de contato das seis amostras.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. A Seção 4.1 apresenta os resultados da caracterização da ftaloil-quitosana. As demais seções são dedicadas aos resultados de caracterização das membranas, sendo cada seção dedicada a uma das propriedades avaliadas, com exceção da Seção 4.8, que apresenta todos os resultados relacionados ao teste de ultrafiltração de solução proteica.

### 4.1. Modificação da quitosana

Os resultados da análise termogravimétrica são apresentados nas Figuras Figura 4.1 e Figura 4.2, com as curvas de perda de massa (linha cheia) e sua derivada em relação à temperatura (linha tracejada). O primeiro evento térmico que se observa em ambos os termogramas, no qual a perda de massa da quitosana foi de 16 % e das amostras de ftaloil-quitosana de 5 %, ocorre até pouco mais de 100 °C e corresponde à evaporação da água adsorvida e/ou ligada.

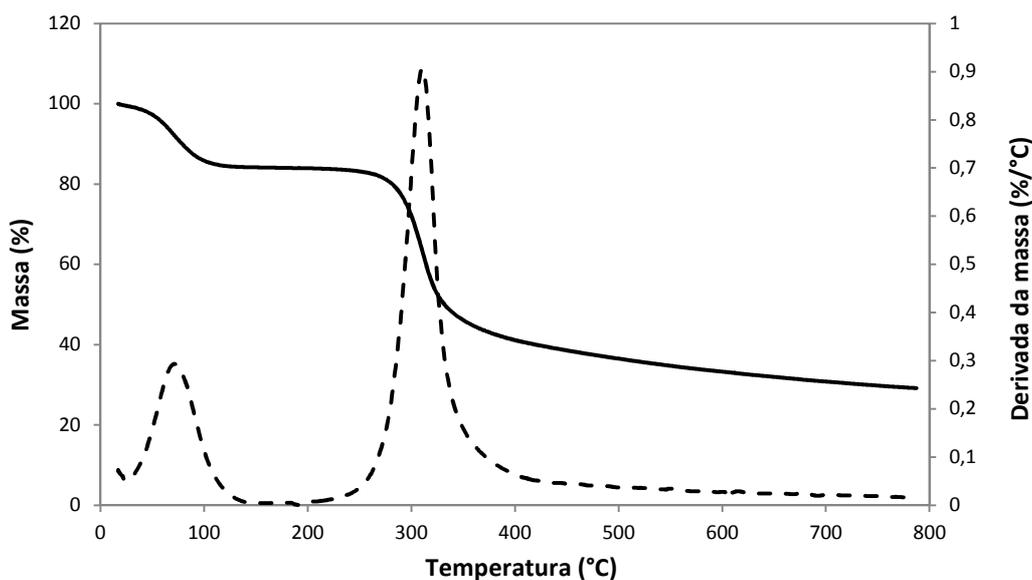
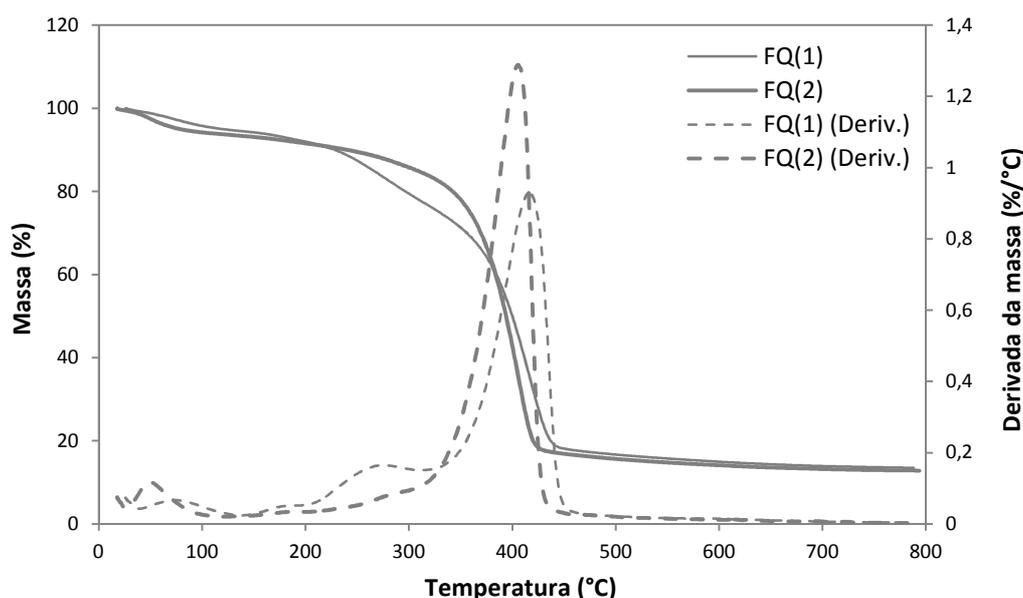


Figura 4.1 - Termograma da quitosana (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N<sub>2</sub> = 100 mL/min).

No termograma da quitosana (Figura 4.1), observa-se que a temperatura de início de degradação ( $T_d$ ), também chamada de temperatura de *onset*, foi de 288 °C. A taxa máxima de degradação ocorreu a 311 °C e a perda de massa nessa etapa foi de 55 %. A degradação da quitosana está associada à despolimerização das cadeias de quitosana, à decomposição dos anéis de piranose por desidratação e desaminação e à reação de abertura dos anéis (Zawadzki e Kaczmarek, 2010).

Os termogramas das amostras de ftaloil-quitosana são apresentados na Figura 4.2. A degradação da FQ(1) ocorreu em três etapas: as duas primeiras, mais suaves, com picos em 176 e 265 °C, e a última, mais pronunciada, com pico em 417 °C. A perda de massa nessas etapas foi de 81 %. Já para a FQ(2), a degradação ocorreu em apenas uma etapa: a  $T_d$  foi de 365 °C, com pico em 405 °C e perda de massa de 82 %. Essa diferença pode estar associada à presença da N,O-ftaloil-quitosana na FQ(1), enquanto que na FQ(2) a formação deste subproduto pode não ter ocorrido – ou ocorrido em quantidade insignificante – devido à adição de água ao solvente da reação, como reportado por Kurita *et al.* (2002).

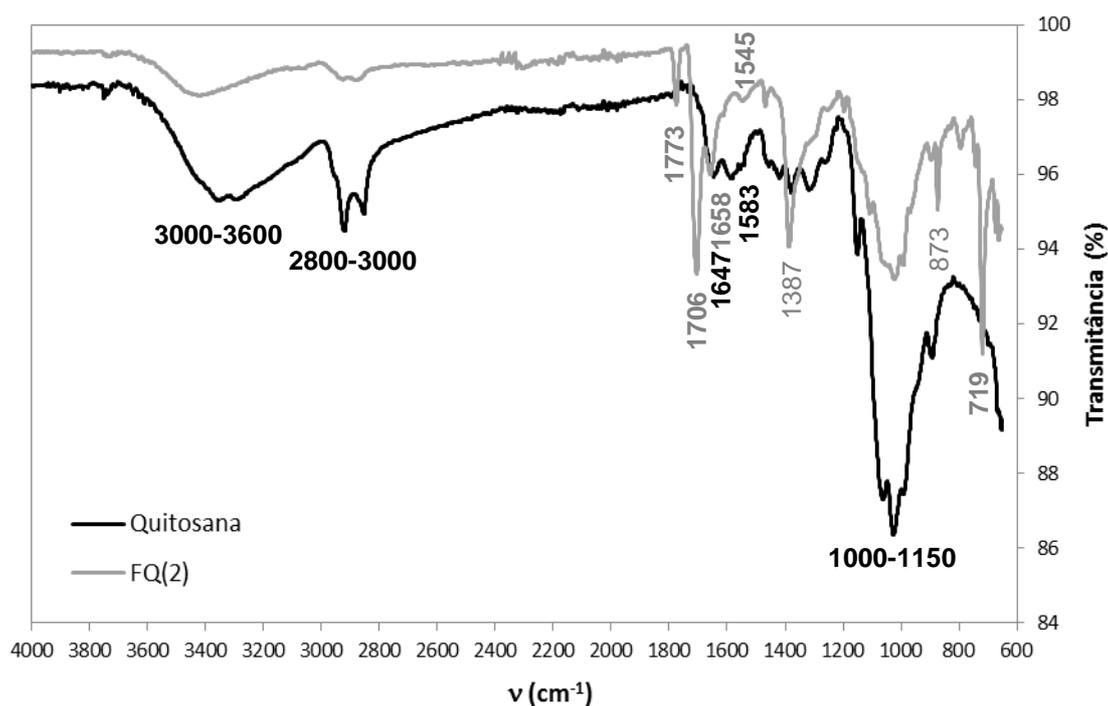


**Figura 4.2** - Termogramas da ftaloil-quitosana (1) e (2) (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de  $N_2$  = 100 mL/min).

Os termogramas obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura (Wanjun, 2005; Zawadzki e Kaczmarek 2010; Aziz *et al.*, 2012). Esses resultados indicam que houve uma modificação na estrutura química da quitosana, através da reação com o anidrido ftálico.

Os espectros de infravermelho da quitosana e das amostras de ftaloil-quitosana são apresentados nas Figuras Figura 4.3 e Figura 4.4 e foram semelhantes aos encontrados na literatura (Kurita *et al.*, 2002; Yao *et al.*, 2011).

Na Figura 4.3 são apresentados os espectros da quitosana e da ftaloil-quitosana FQ(2). Na região entre 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  houve uma sobreposição das bandas referentes aos estiramentos O-H e N-H e se observa uma redução de intensidade na amostra FQ(2). Em torno de 1650  $\text{cm}^{-1}$ , o pico referente à amida residual não sofreu modificação, e em 1583  $\text{cm}^{-1}$  o pico referente à amina primária apresentou redução considerável de intensidade, devido à reação de ftaloilação, e também sofreu deslocamento, aparecendo em 1545  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos em 1387  $\text{cm}^{-1}$  e na região entre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento e à deformação da ligação C-H, respectivamente. Os picos na região entre 1000-1150  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da quitosana, indicando a presença da piranose. Devido à reação com anidrido ftálico, ocorreu o aparecimento de picos em 1773 e 1706  $\text{cm}^{-1}$  (C=O de imida) e em 719  $\text{cm}^{-1}$  (C-H de anel aromático), indicando a formação da ftaloil-quitosana.



**Figura 4.3** - Espectro infravermelho da ftaloil-quitosana FQ(2) em comparação com o da quitosana (resolução = 4  $\text{cm}^{-1}$ ; n° de scans = 32).

Ainda, comparando-se os espectros das ftaloil-quitosanas FQ(1) e FQ(2) (Figura 4.4), observa-se o aparecimento de picos em 1256 e 1289  $\text{cm}^{-1}$  (C-O de éster)

no espectro da FQ(1), indicando a formação da N-O-ftaloil-quitosana, como reportado por Kurita *et al.* (2002).

Em concordância com os resultados obtidos por termogravimetria, as análises de FT-IR confirmaram a formação da ftaloil-quitosana.

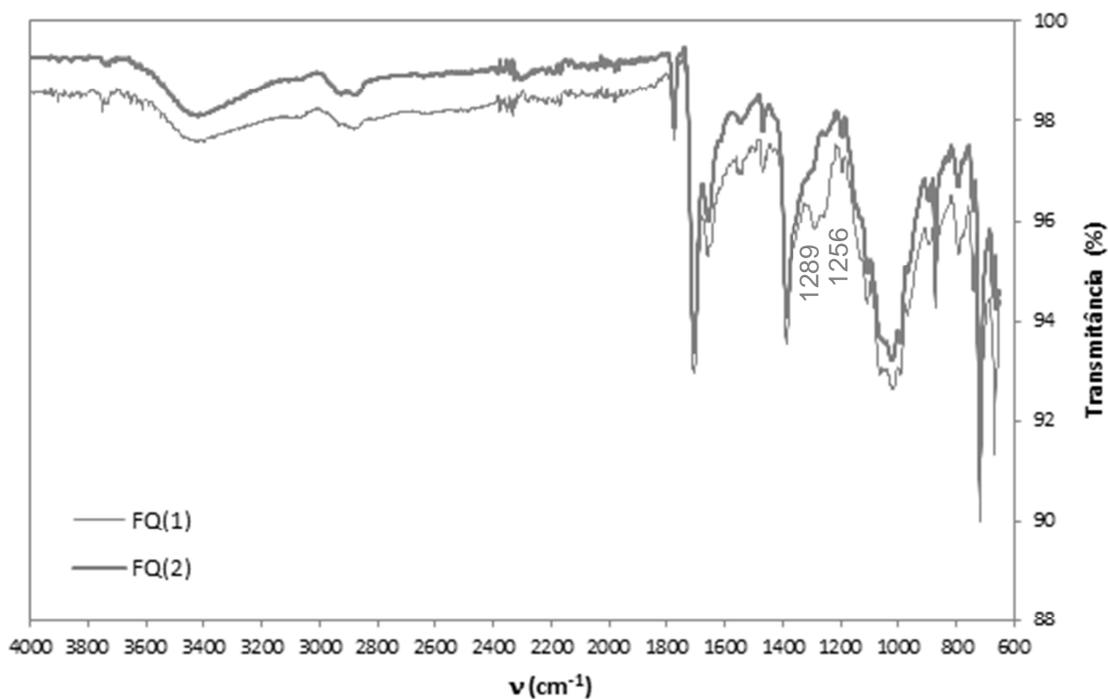


Figura 4.4 - Espectros infravermelho da ftaloil-quitosana (1) e (2) (resolução = 4 cm<sup>-1</sup>; n<sup>o</sup> de scans = 32).

## 4.2. Morfologia das membranas

As fotomicrografias de superfície das membranas PES e PES/FQ podem ser visualizadas na Figura 4.5.

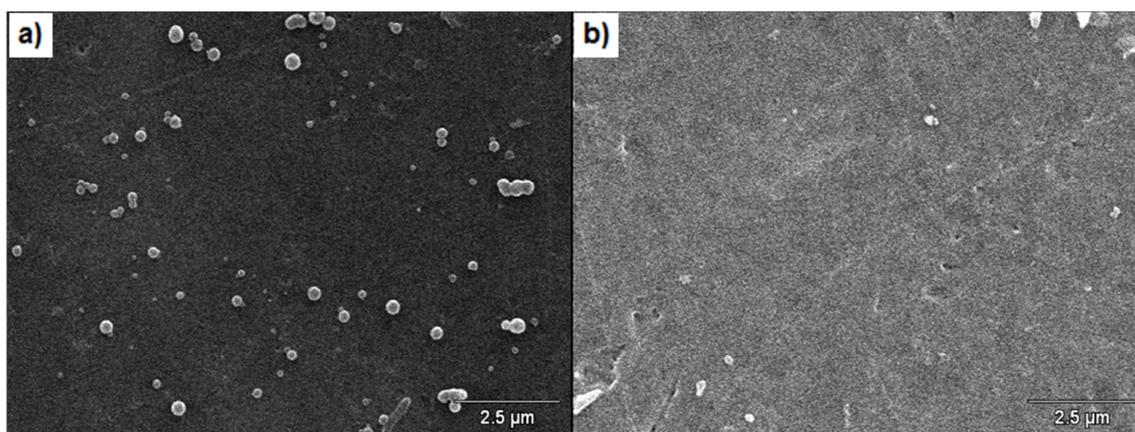
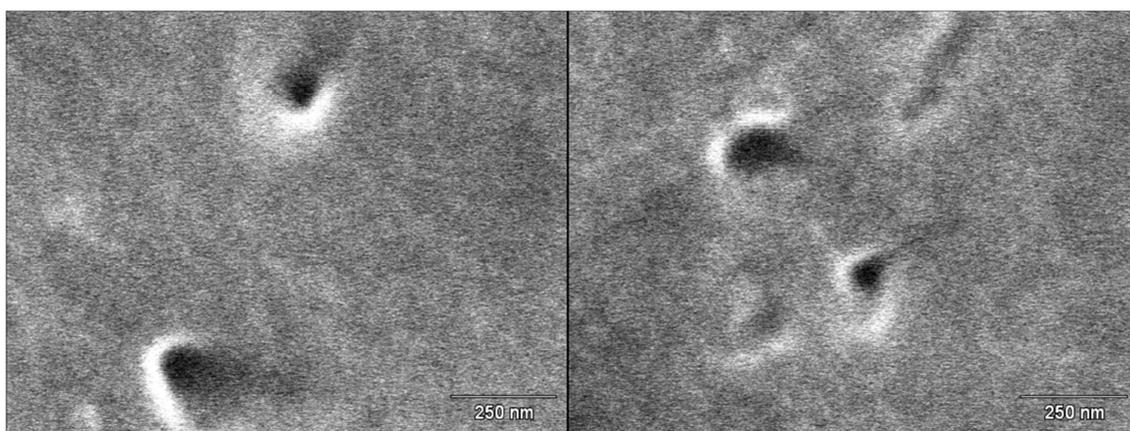


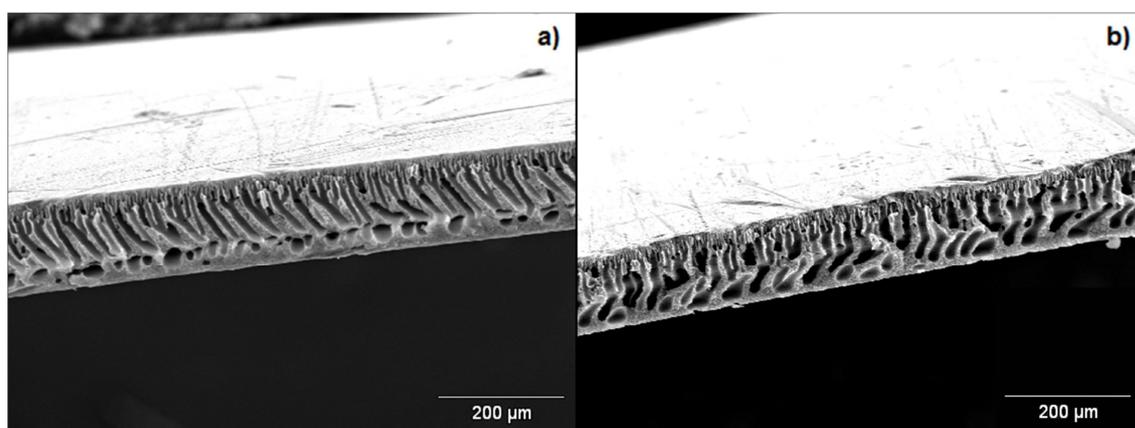
Figura 4.5 - Fotomicrografias da superfície das membranas (a) PES e (b) PES/FQ (ampliação 10000x; 20 kV; recobrimento Pt).

Com um aumento de 10000x não foi possível observar poros na superfície das membranas PES (Figura 4.5a), indicando que essas membranas apresentaram tamanhos de poros menores que a faixa de tamanhos da microfiltração. Já na superfície das membranas PES/FQ (Figura 4.5b), pôde ser observada a presença de alguns poros. Ampliando-se a região em 100000x (Figura 4.6), foi possível medir esses poros, que apresentaram tamanhos entre 50 e 100 nm, característicos de membranas de ultrafiltração. Essa heterogeneidade da superfície pode estar relacionada ao fato de não ter ocorrido conversão total da quitosana em ftaloil-quitosana, e o produto não ter sido completamente solubilizado.



**Figura 4.6** - Ampliações da fotomicrografia de superfície da membrana PES/FQ na região onde se observaram poros (ampliação 100000x; 20 kV; recobrimento Pt).

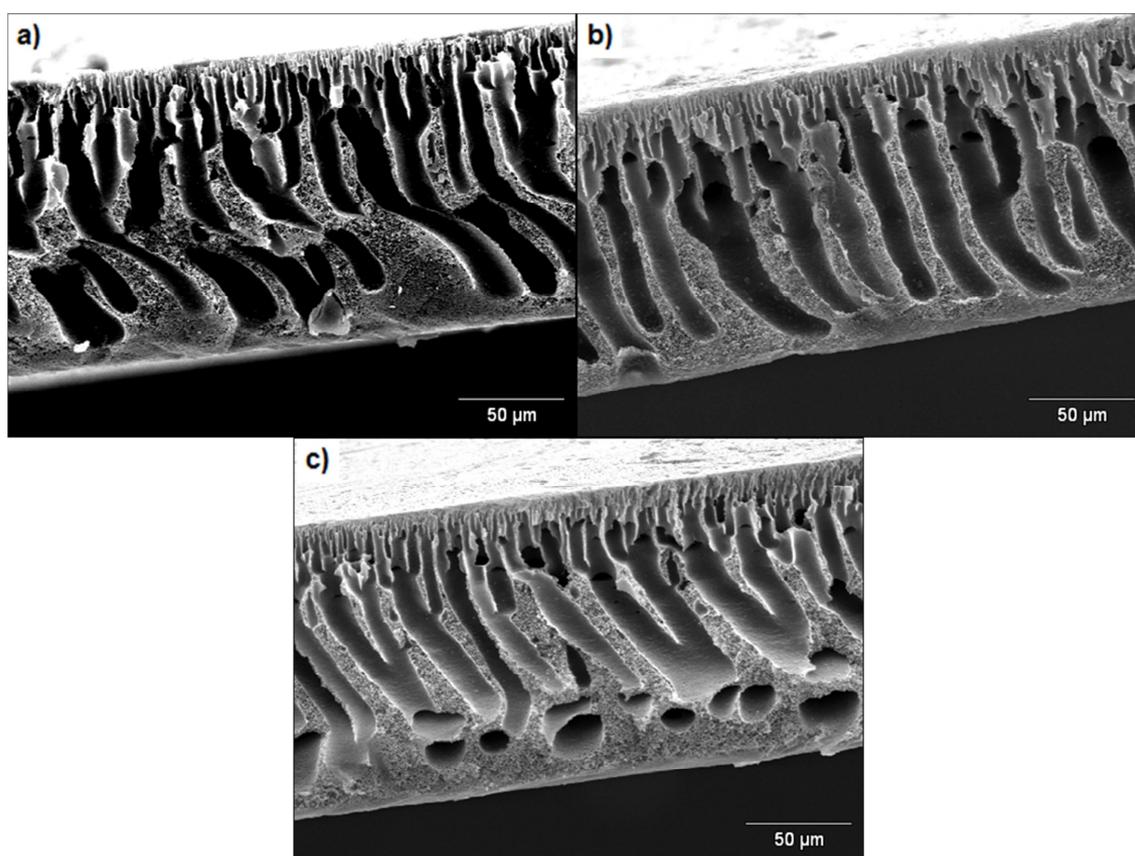
Na Figura 4.7 podem ser visualizadas as fotomicrografias de seção transversal das membranas PES e PES/FQ.



**Figura 4.7** - Fotomicrografias da seção transversal das membranas (a) PES e (b) PES/FQ (ampliação 150x; 20 kV; recobrimento Pt).

Ambas apresentaram estruturas assimétricas semelhantes, caracterizadas por uma fina camada seletiva no topo e macrovazios em forma de dedos (*finger-like*) que se prolongam através da espessura da membrana e espessura na faixa de 130 a 140  $\mu\text{m}$ . A principal diferença é que nas membranas PES os macrovazios em forma de dedos são mais verticalizados e não atravessam toda a espessura da membrana, apresentando macrovazios arredondados mais abaixo e, no fundo, uma espessa camada de células fechadas.

Na Figura 4.8 podem ser observadas as fotomicrografias de seção transversal representativas de cada uma das amostras de membrana PES analisadas.

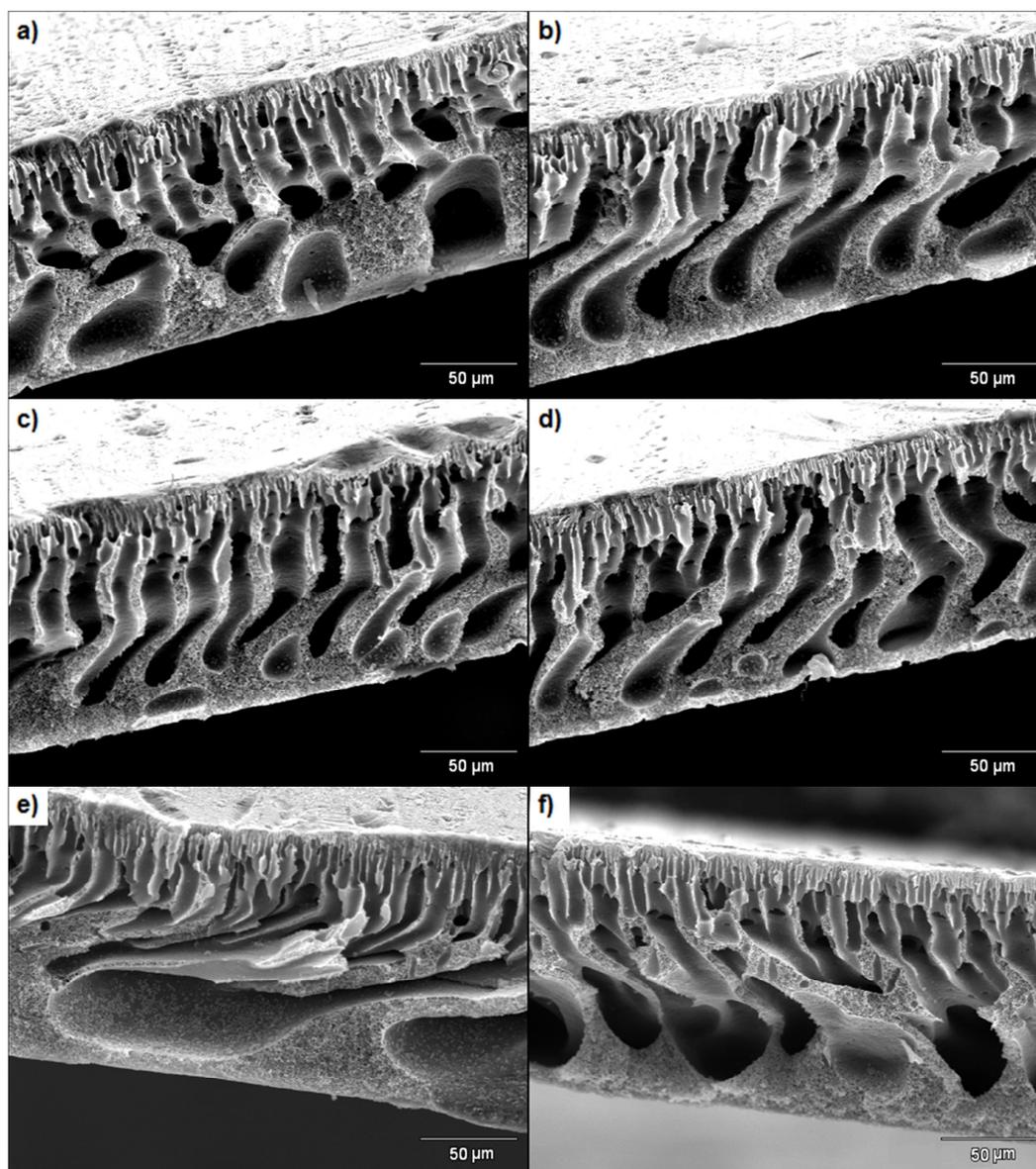


**Figura 4.8** - Fotomicrografias da seção transversal de três amostras diferentes de membranas PES (ampliação 500x; 20 kV; recobrimento Pt).

Apesar dos macrovazios em forma de dedos terem sofrido alguma variação e nem sempre ter ocorrido a formação dos macrovazios arredondados ao fundo, ainda assim as amostras podem ser consideradas semelhantes entre si. Com a maior ampliação, também foi possível perceber que os macrovazios são bem espaçados entre si por uma espessa camada de células fechadas e que, após um alargamento

inicial na camada superior da membrana, sua largura se mantém praticamente constante.

Na Figura 4.9 podem ser observadas as fotomicrografias de seção transversal de cada uma das amostras da membrana PES/FQ analisadas.

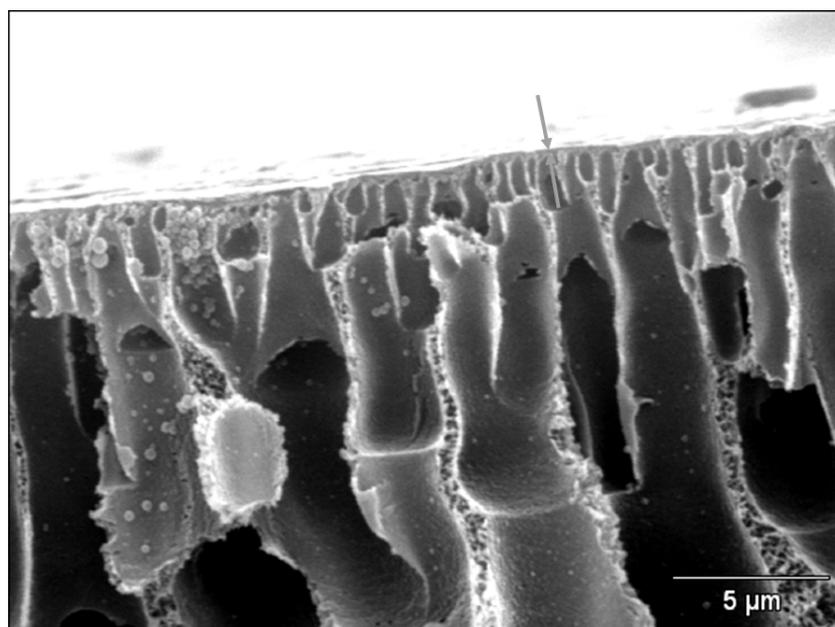


**Figura 4.9** - Fotomicrografias da seção transversal de três amostras de membranas PES/FQ, sendo (a), (b), (c) e (d) a mesma amostra em diferentes regiões e (e) e (f) amostras diferentes (ampliação 500x; 20 kV; recobrimento Pt).

As fotomicrografias a-d pertencem ao mesmo pedaço de amostra, porém de diferentes regiões, o que indica a heterogeneidade da estrutura da membrana. Na Figura 4.9a, observou-se que ocorreu a formação predominante de grandes

macrovazios arredondados, já na Figura 4.9b os macrovazios em forma de dedos foram se alargando até a camada inferior da membrana. Nas Figuras Figura 4.9c e Figura 4.9d, mais semelhantes entre si, os macrovazios em forma de dedos apresentaram pouca variação de espessura, porém na Figura 4.9c, os macrovazios não atingiram a camada inferior, onde ocorreu a formação de alguns pequenos macrovazios arredondados. Diferenças ainda maiores foram observadas nas amostras das Figuras Figura 4.9e e Figura 4.9f. Na Figura 4.9e alguns macrovazios estreitos terminaram na metade da espessura da membrana, enquanto outros se alargaram até a camada inferior da membrana. Na Figura 4.9f vários macrovazios em forma de dedos convergiram formando grandes macrovazios arredondados na camada inferior.

A camada seletiva da membrana PES pode ser observada nitidamente na Figura 4.10, indicada pelas setas. A fotomicrografia da camada seletiva da membrana de PES/FQ não foi apresentada, pois o corte da amostra não permitiu a obtenção de uma imagem nítida o suficiente. Aumentando a ampliação para 10000x, foi possível medir a espessura da camada seletiva das membranas, que foram semelhantes, ficando ambas na faixa de 200 a 300 nm.

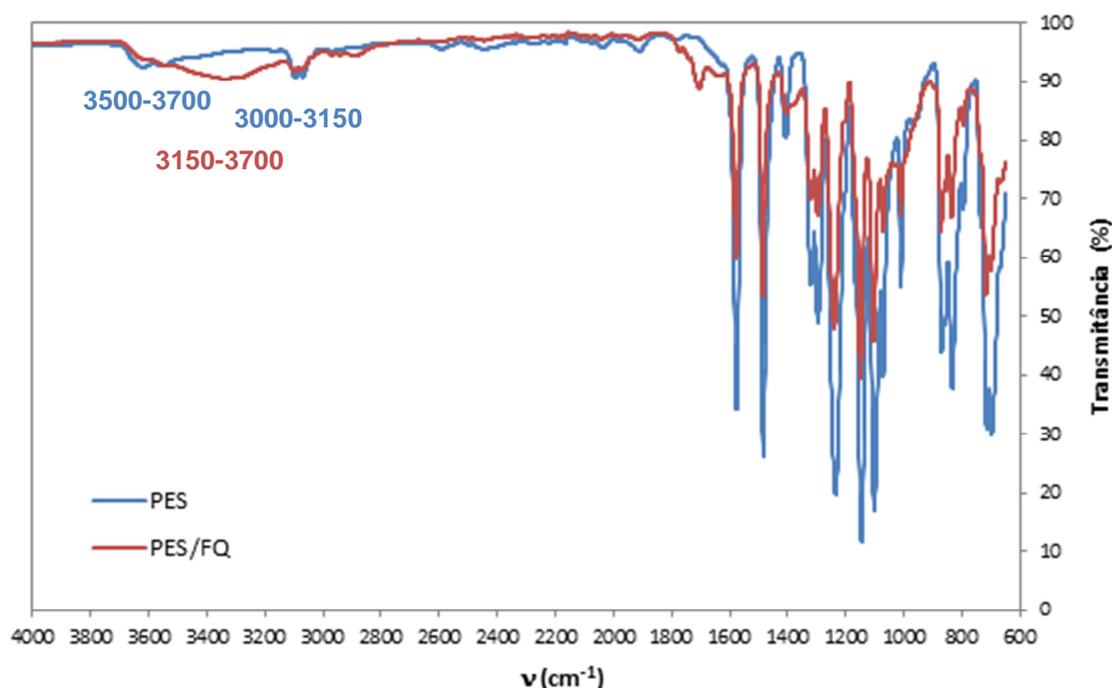


**Figura 4.10** - Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana PES (ampliação 5000x; 20 kV; recobrimento Pt).

### 4.3. Estrutura química

Na Figura 4.11 são apresentados os espectros de infravermelho das membranas PES e PES/FQ. O espectro da membrana PES foi semelhante aos encontrados na literatura (Lobo e Bonilla, 2003; Ahmed *et al.*, 2011).

Como a polietersulfona não possui ligações O-H em sua estrutura, a banda na região entre 3500-3700  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento O-H de moléculas de água, uma vez que materiais porosos podem reter uma pequena quantidade de água – proveniente do banho de precipitação – que na prática é difícil de remover. Esse fenômeno também foi observado por outros autores (Belfer *et al.*, 2000; Rahimpour *et al.*, 2008). No espectro da membrana PES/FQ, observou-se um alargamento nessa banda (3150-3700  $\text{cm}^{-1}$ ), que se deve à sobreposição da banda de estiramento O-H presente na ftaloil-quitosana.



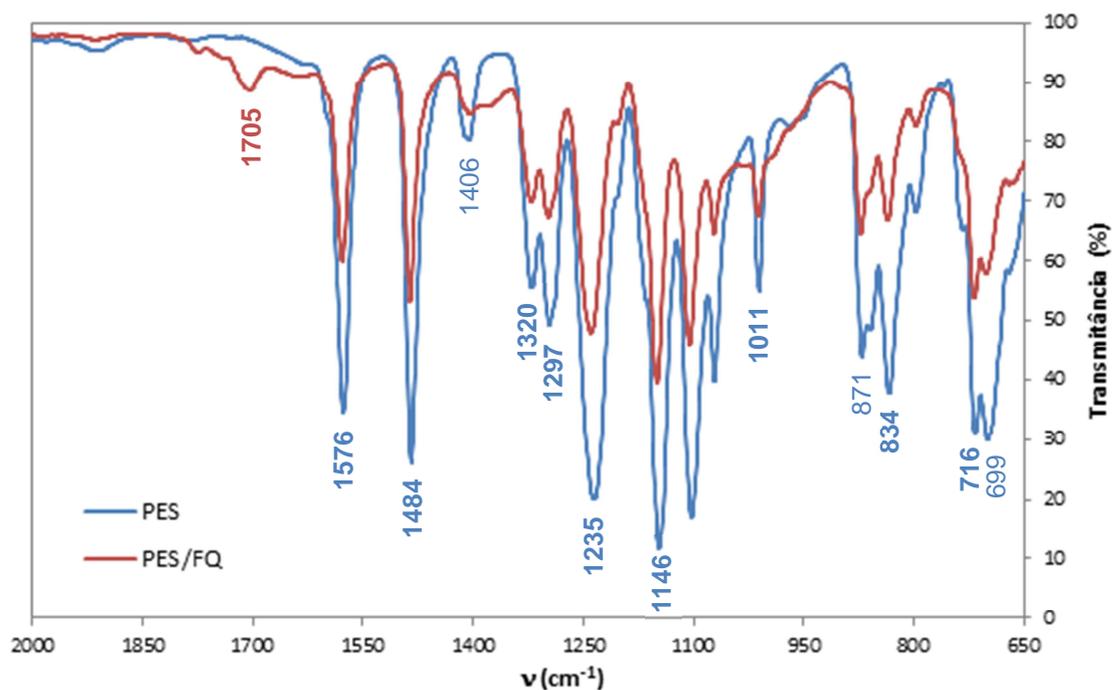
**Figura 4.11** - Espectros infravermelho das membranas PES e PES/FQ (resolução = 4  $\text{cm}^{-1}$ ; nº de scans = 32).

Na Figura 4.12 foi feita uma ampliação da região entre 650 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  para melhor visualização dos picos. Os picos referentes aos anéis aromáticos podem ser observados em 834 e 1011  $\text{cm}^{-1}$  (deformação C-H de anel aromático parassubstituído), 1484 e 1576  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C=C) e na região entre 3000-3150  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C-H). Os picos encontrados em 1146, 1297 e 1320  $\text{cm}^{-1}$  são

característicos do grupamento sulfona (estiramento O=S=O) e em  $1235\text{ cm}^{-1}$  do éter aromático (estiramento C-O-C). O pico em  $716\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento C-S.

O aparecimento do pico em  $1705\text{ cm}^{-1}$  é referente a um dos picos da imida, como pode ser observado na Figura 4.3. O alargamento do pico em  $1406\text{ cm}^{-1}$  do espectro da PES se deve à sobreposição do pico em  $1387\text{ cm}^{-1}$  do espectro da FQ. A inversão da intensidade dos picos em  $699$  e  $716\text{ cm}^{-1}$  e em  $834$  e  $871\text{ cm}^{-1}$  do espectro da PES pode estar associada à presença dos picos em  $719$  (deformação C-H de anel aromático ortossustituído) e  $873\text{ cm}^{-1}$  no espectro da FQ. Como o espectro da FQ apresentou absorvâncias muito mais baixas que as observadas no espectro da PES, somente os picos mais pronunciados puderam ser observados.

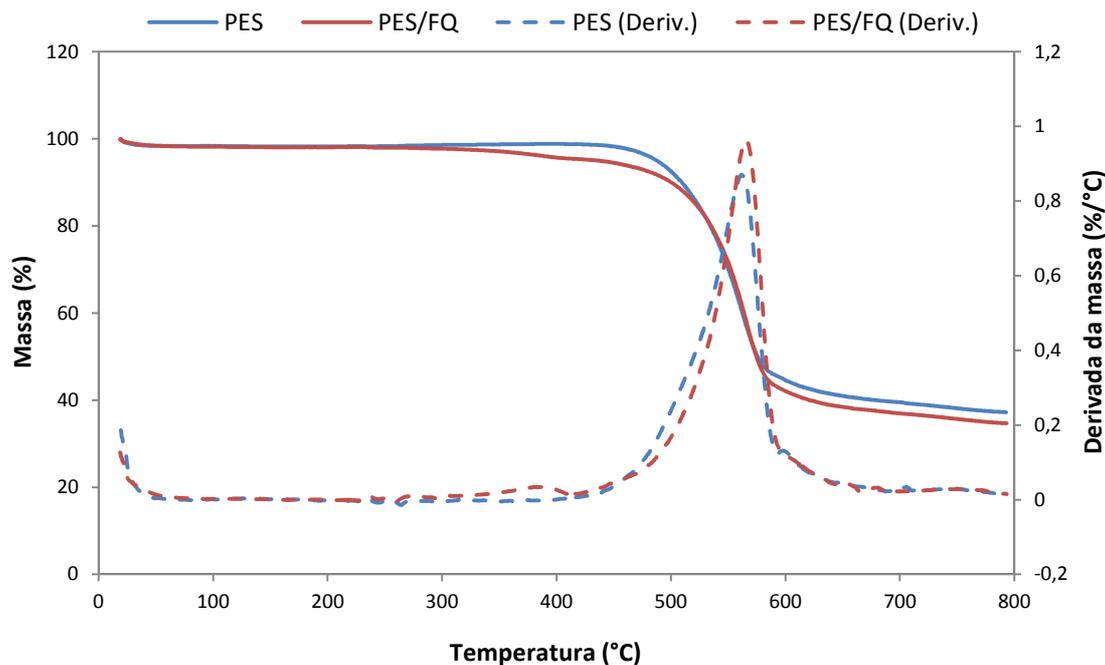
Esse resultado indica a presença do aditivo na estrutura da membrana PES/FQ.



**Figura 4.12** - Ampliação da região entre  $650\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  dos espectros infravermelho das membranas PES e PES/FQ (resolução =  $4\text{ cm}^{-1}$ ; n° de scans = 32).

#### 4.4. Estabilidade térmica

Os resultados da perda de massa com a temperatura (linha cheia) e da derivada (linha tracejada) são apresentados na Figura 4.13. Como as triplicatas apresentam resultados semelhantes entre si, somente um termograma representativo de cada uma das membranas é apresentado.



**Figura 4.13** - Termogramas das membranas PES e PES/FQ (taxa de aquecimento = 10 °C/min; vazão de N<sub>2</sub> = 100 mL/min).

A temperatura de início de degradação da membrana PES foi de  $515 \pm 3$  °C. Inicialmente, ocorreu a perda de cerca de 1 % da massa, relativa à evaporação da umidade, e posteriormente de  $61 \pm 2$  %, devida à degradação do material. O máximo de degradação ocorreu na temperatura de  $561 \pm 2$  °C.

A membrana PES/FQ, por sua vez, apresentou duas etapas de degradação: a primeira, relativa à degradação da ftaloil-quitosana, e a segunda, à da polietersulfona. Na primeira etapa, a temperatura de *onset* foi de  $334 \pm 15$  °C, e a máxima degradação ocorreu em  $388 \pm 5$  °C, sendo que para a ftaloil-quitosana esses valores foram de 365 e 405 °C, respectivamente. Essa diferença pode estar associada ao fato de que a diminuição da massa inicial da amostra tende a diminuir a temperatura de início de degradação, e na amostra de PES/FQ a massa do aditivo é muito pequena. Ainda, a perda de umidade foi de cerca de 1 % e a perda de massa decorrente da primeira etapa de degradação foi de  $2,0 \pm 0,3$  %. Já na segunda etapa, a  $T_d$  foi de  $528 \pm 1$  °C, com pico em  $565 \pm 1$  °C, valores significativamente maiores se comparados com os observados na membrana PES. A perda de massa foi de  $62 \pm 1$  %.

A partir do que foi exposto, pode-se concluir que, apesar de não ter ocorrido a solubilização completa do aditivo na matriz polimérica, a presença da ftaloil-quitosana aumentou a  $T_d$  da polietersulfona. Esse comportamento indica que houve interação

química entre os componentes da membrana. A estabilidade térmica da membrana, no entanto, diminuiu com a adição da ftaloil-quitosana.

#### 4.5. Caráter hidrofílico

A membrana PES apresentou ângulo de contato de  $61 \pm 3^\circ$ . É importante observar que este valor é menor que o encontrado na literatura para um filme denso de PES ( $76^\circ$ ), pois o ângulo de contato depende não só da natureza do material, mas também da porosidade superficial (Susanto e Ulbricht, 2009). Já para a membrana PES/FQ, o ângulo de contato foi de  $56 \pm 5^\circ$ . A adição da ftaloil-quitosana levou à diminuição do ângulo de contato da membrana, tornando-a, portanto, mais hidrofílica. Na Figura 4.14 são mostradas imagens representativas das gotas sobre a superfície de cada uma das membranas.

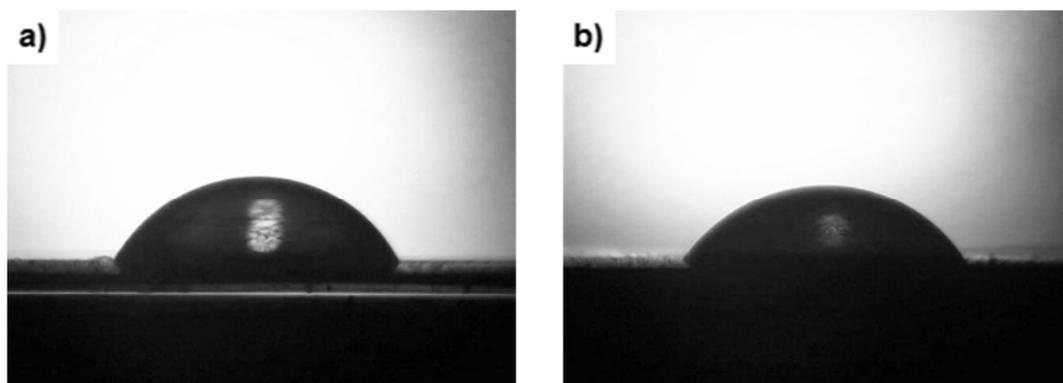


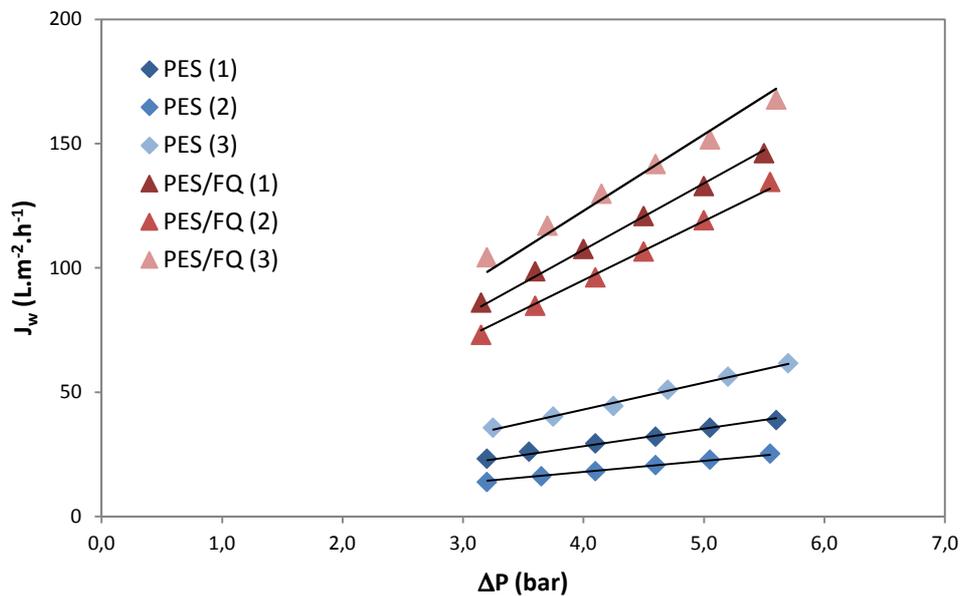
Figura 4.14 - Gota de água sobre a superfície da membrana (a) PES e (b) PES/FQ.

Os valores de ângulo de contato de cada gota e de cada amostra podem ser vistos na Tabela A.1 do Apêndice.

#### 4.6. Permeância hidráulica

Os resultados do teste de permeância são apresentados na Figura 4.15. A partir dos dados obtidos, foram traçadas linhas de tendência, cujos coeficientes angulares correspondem à permeância hidráulica das membranas. A permeância hidráulica média das membranas PES foi de  $7 \pm 3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , enquanto a das membranas PES/FQ foi de  $27 \pm 4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , indicando que a adição da ftaloil-quitosana levou a um aumento significativo da permeância. Esse aumento pode estar associado a diversos fatores relacionados à estrutura da membrana, como o aumento

do tamanho dos poros, o aumento da porosidade e/ou a diminuição de espessura da membrana, como mostra a Equação 2.2. Também pode estar associado ao aumento do caráter hidrofílico, conforme resultados das medidas do ângulo de contato.



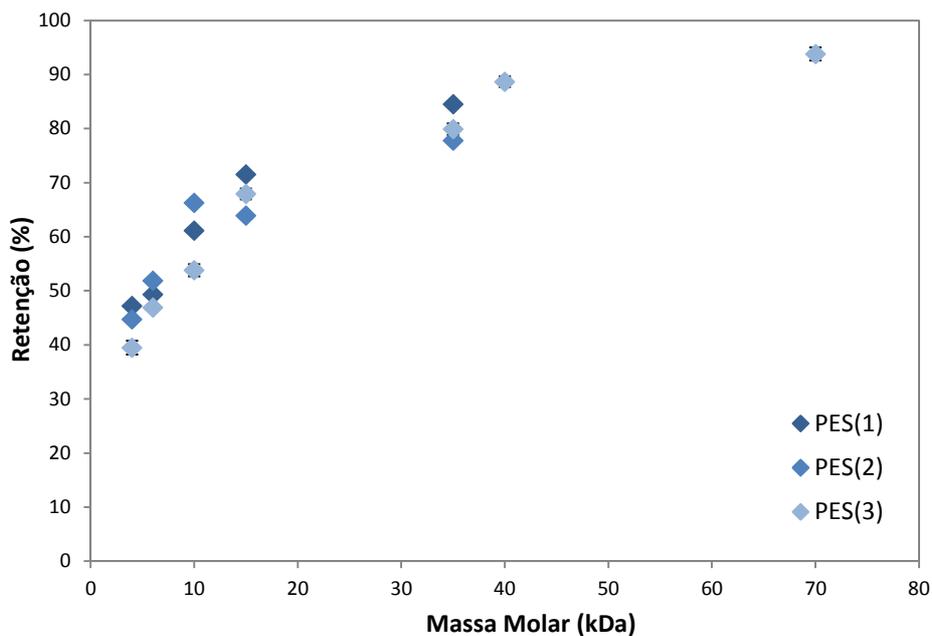
**Figura 4.15** - Fluxo permeado de água normalizado a 20 °C em diferentes pressões transmembrana das membranas PES (◆) e PES/FQ (▲).

Os valores de permeância hidráulica de cada amostra, bem como os coeficientes de determinação, podem ser visualizados na Tabela A.2 do Apêndice.

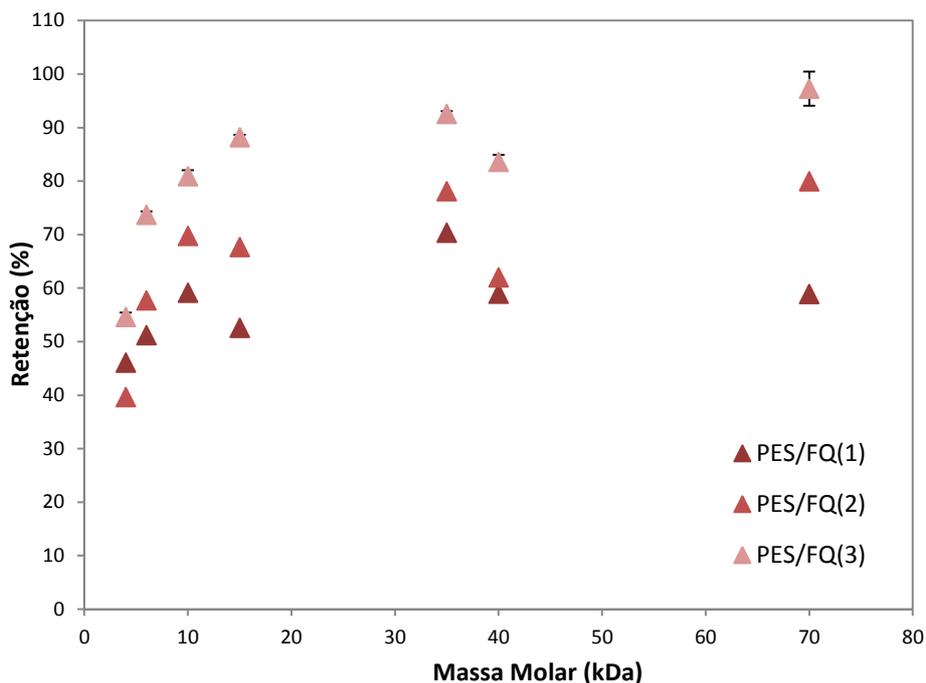
#### 4.7. Massa molar de corte

As curvas de retenção das membranas PES e PES/FQ podem ser vistas nas Figuras Figura 4.16 e Figura 4.17, respectivamente.

Na Figura 4.16, observa-se que as membranas PES apresentaram uma distribuição de tamanhos de poros relativamente larga e as amostras apresentaram curvas de retenção semelhantes entre si. Cabe observar que na caracterização da MMC das membranas PES (1) e (2), não foram utilizadas soluções de dextrana, devido à indisponibilidade desse material quando os experimentos foram realizados.



**Figura 4.16** - Curvas de retenção das membranas PES (soluções 1000 ppm de PEG 4, 6, 10, 15 e 35 kDa e dextrana 40 e 70 kDa;  $\Delta P = 2,2$  bar).



**Figura 4.17** - Curvas de retenção das membranas PES/FQ (soluções 1000 ppm de PEG 4, 6, 10, 15 e 35 kDa e dextrana 40 e 70 kDa;  $\Delta P = 2,2$  bar).

Na Figura 4.17, verifica-se que a retenção das dextransas foi baixa, considerando-se a tendência das curvas. A dextrana 40 kDa apresentou retenção

menor que o PEG 35 kDa para todas as amostras. Já a dextrana 70 kDa apresentou retenção menor que este mesmo PEG para a membrana PES/FQ(1) e pouco maior para as membranas PES/FQ (2) e (3). Um dos motivos que explicaria esta ocorrência é o fato de que, para uma mesma massa molar, a dextrana possui um raio hidrodinâmico menor que o do PEG. Por exemplo, para massa molar de 10 kDa, a dextrana possui um raio hidrodinâmico quase 22 % menor que o do PEG (Causserand *et al.*, 2004). Outro fato importante, e que explicaria o porquê da retenção do PEG 15 kDa ter sido menor que o do PEG 10 kDa para as membranas PES/FQ (1) e (2), é que esses solutos não são padrões monodispersos, portanto é provável que possuam uma distribuição ampla de massas molares, o que teria que ser verificado em trabalhos futuros. Além disso, o método analítico escolhido mede apenas o carbono orgânico total, não sendo possível identificar as diferentes massas molares presentes nas amostras, e para a construção da curva utilizou-se o valor nominal das massas molares. Ainda, Susanto e Ulbricht (2005) mostraram que dextranas causaram *fouling* em membranas à base de polietersulfona via adsorção na superfície. Portanto, por limitações do sistema utilizado, a retenção observada é maior do que a calculada, pois a concentração da corrente de concentrado é menor devido à adsorção na superfície da membrana.

Por esses motivos, decidiu-se excluir os pontos da dextrana 40 kDa das membranas PES/FQ, da dextrana 70 kDa da membrana PES/FQ(1) e do PEG 15 kDa das membranas PES/FQ (1) e (2) para o cálculo da MMC.

As curvas, sem os pontos citados anteriormente, foram então ajustadas pelo modelo log-normal (Van der Bruggen *et al.*, 2000) para determinação da MMC das membranas. Os valores de MMC de cada membrana e seus coeficientes de determinação são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 - MMC das membranas PES e PES/FQ.**

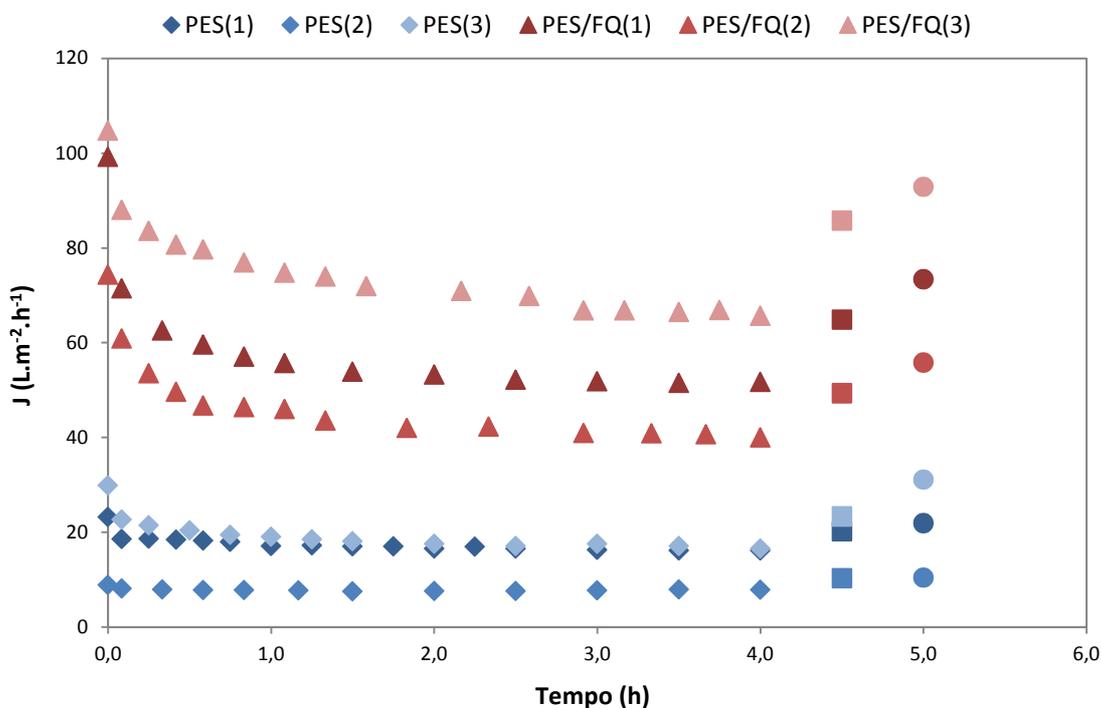
Membrana		MMC (kDa)	R <sup>2</sup>
PES	PES (1)	46	0,979
	PES (2)	75	0,929
	PES (3)	52	0,984
PES/FQ	PES/FQ (1)	191	0,984
	PES/FQ (2)	106	0,808
	PES/FQ (3)	28	0,837

Pode-se observar que as membranas PES/FQ apresentaram grande variabilidade em relação à retenção, além de o modelo não ter se ajustado tão bem para os dados das membranas PES/FQ (2) e (3). Cabe destacar que a membrana PES/FQ(3) foi preparada numa condição de menor umidade relativa do ar (Batelada 2), no entanto esta condição não é suficiente para explicar uma MMC tão mais baixa.

Apesar da clara tendência de aumento da MMC, e conseqüentemente do tamanho dos poros, pela adição da ftaloil-quitosana, não foi possível afirmar que houve diferença significativa em comparação com as membranas PES, pois os dados referentes às membranas PES/FQ apresentaram grande variabilidade. Além disso, as membranas PES/FQ (1) e (2) apresentaram distribuição mais larga de tamanhos de poros do que as membranas PES, o que dificulta sua caracterização, principalmente quando se utilizam reagentes com distribuição larga de massas molares. Já a membrana PES/FQ (3) apresentou uma distribuição mais estreita.

#### 4.8. Teste de ultrafiltração com BSA

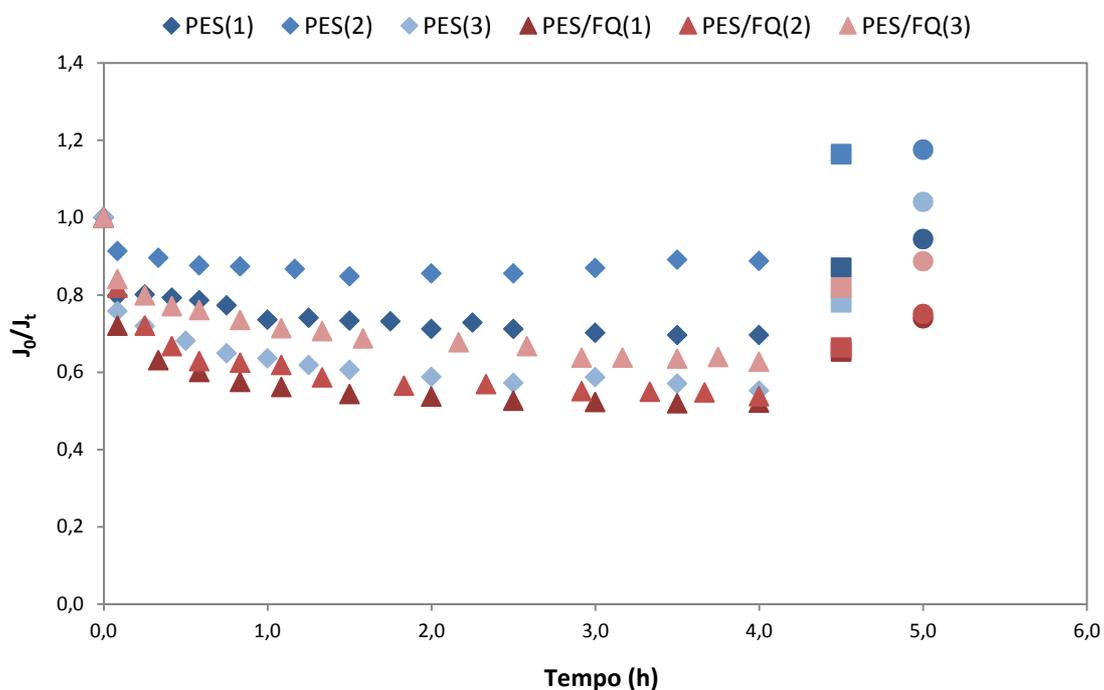
Os resultados do teste de ultrafiltração de soluções de BSA são apresentados na Figura 4.18.



**Figura 4.18** - Fluxo permeado normalizado a 20 °C das membranas PES (◆) e PES/FQ (▲) durante ultrafiltração da solução de BSA. ■ = fluxo após limpeza com água; ● = fluxo após limpeza básica.

Observou-se que houve um rápido declínio do fluxo permeado já nos primeiros minutos, seguido de um declínio gradual até o fluxo ficar praticamente constante. No gráfico também são apresentados os fluxos de água após as limpezas com água e com solução de NaOH.

Os valores de fluxo permeado das membranas PES/FQ são significativamente maiores que os das membranas PES, devido à sua maior permeância. Para melhor comparar a tendência ao *fouling* das membranas, foi feita uma normalização do fluxo em relação ao fluxo inicial, como mostra a Figura 4.19. Apesar dos fluxos bem mais baixos, as membranas PES parecem apresentar uma tendência de menor perda de fluxo ao longo do tempo. No entanto, devido à variabilidade das amostras testadas, não se pode afirmar que haja diferença significativa entre elas.

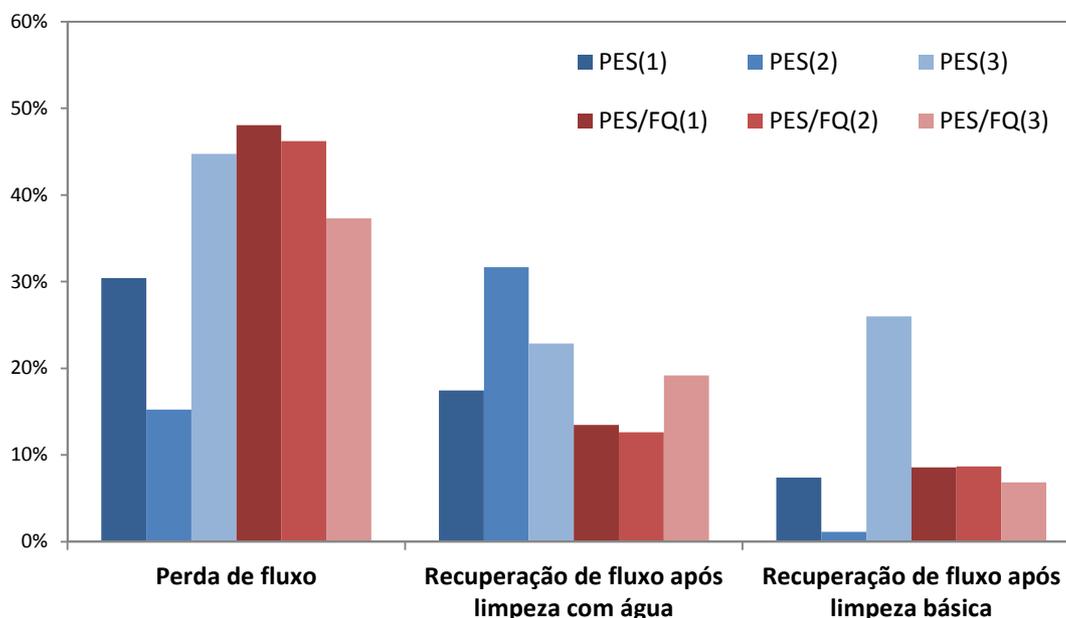


**Figura 4.19** - Fluxo normalizado em relação ao fluxo inicial e a 20 °C das membranas PES (◆) e PES/FQ (▲) durante ultrafiltração da solução de BSA. ■ = fluxo após limpeza com água; ● = fluxo após limpeza básica.

Cabe destacar que as membranas PES/FQ (1) e (2) apresentaram MMC muito superior à massa molar da BSA, portanto se supõe que tenha ocorrido adsorção de moléculas de BSA nas paredes internas dos poros, o que acarretaria uma maior perda de fluxo. Já a membrana PES/FQ(3), que apresentou menor perda de fluxo, apresentou MMC bem mais baixa e, ainda, inferior à massa molar da BSA. Além disso, membranas com poros maiores tendem a apresentar maior perda de fluxo com o

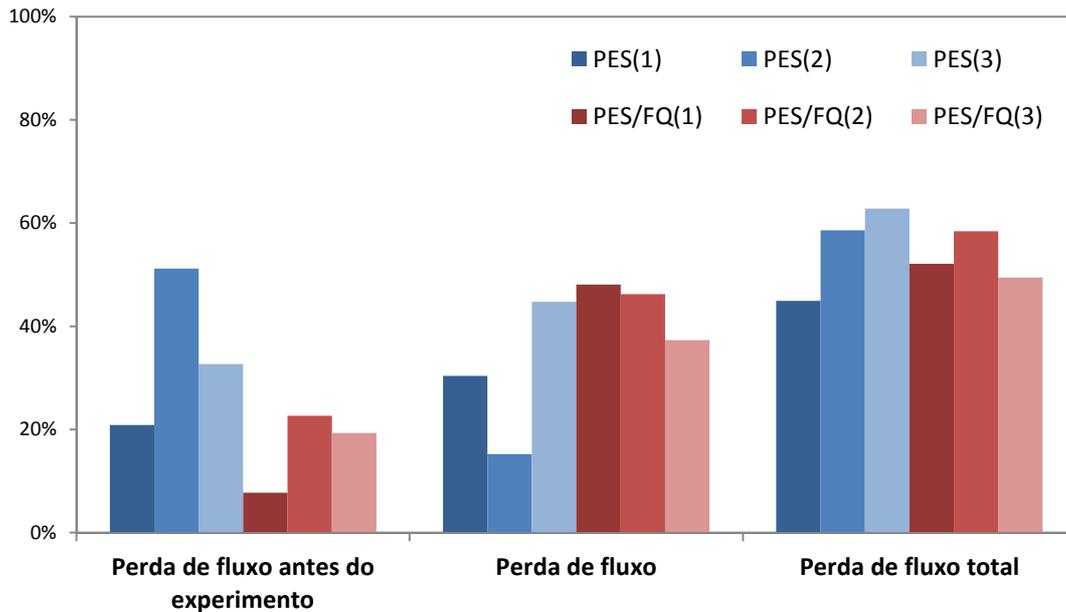
tempo, pois, quanto maiores os poros, maior o fluxo, e, uma vez bloqueados, a redução do fluxo permeado é mais pronunciada.

Na Figura 4.20, encontram-se os valores calculados de perda e recuperação de fluxo para cada uma das membranas.



**Figura 4.20** - Perda e recuperações de fluxo das membranas PES e PES/FQ.

A perda relativa de fluxo das membranas PES foi de  $30 \pm 15 \%$ , e das membranas PES/FQ de  $44 \pm 6 \%$ . A recuperação de fluxo total após limpezas foi de  $36 \pm 12 \%$  e  $23 \pm 3 \%$  para as membranas PES e PES/FQ, respectivamente. Ou seja, o fluxo permeado das membranas PES ao final das limpezas foi de  $105 \pm 12 \%$  do fluxo no início do experimento, e de  $79 \pm 8 \%$  para as membranas PES/FQ. Uma recuperação de mais de 100 % do fluxo permeado poderia indicar que ocorreu degradação da membrana devido à limpeza com solução de NaOH, todavia não foi este o caso. Primeiramente, porque a membrana PES(1) após a limpeza apenas com água já havia apresentado recuperação de mais de 100 % do fluxo inicial. Em segundo, é importante salientar que antes do experimento já havia ocorrido uma redução do fluxo permeado – em relação ao fluxo medido durante o teste de permeância hidráulica – em decorrência do experimento para determinar a MMC das membranas. Essas perdas podem ser visualizadas e comparadas na Figura 4.21.



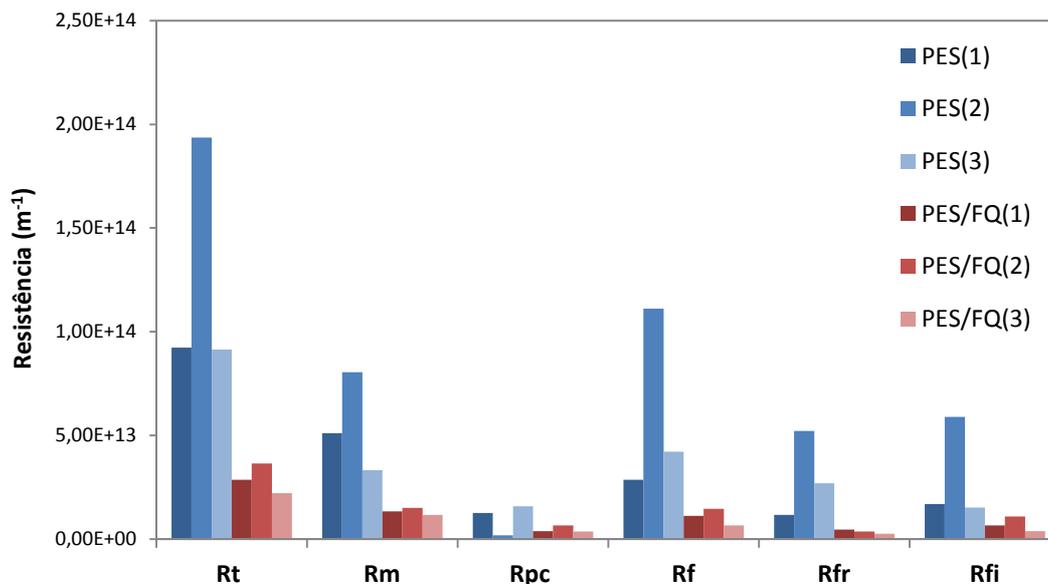
**Figura 4.21** - Perdas de fluxo das membranas PES e PES/FQ antes e ao final do experimento e total.

Como dito anteriormente, pesquisadores já identificaram que a dextrana causa *fouling* em membranas à base de polietersulfona, porém este soluto não havia sido utilizado nos testes das membranas PES (1) e (2). Uma hipótese é que o PEG também tenha causado *fouling* nas membranas, no entanto não se encontrou na literatura estudos sobre *fouling* causado por PEG em membranas deste tipo. Ainda, como o conjunto de experimentos realizados com cada membrana durava cerca de uma semana, há a possibilidade de ter ocorrido crescimento de microrganismos sobre a superfície da membrana. De fato, após o término dos experimentos, as membranas usadas apresentaram uma coloração marrom escura na sua superfície, como pode ser visto na Figura A.2 do Apêndice.

As resistências ao transporte foram calculadas e são mostradas de forma comparativa na Figura 4.22. A resistência das membranas PES/FQ foi significativamente menor que a das membranas PES, o que já era esperado, uma vez que a resistência da membrana é inversamente proporcional à sua permeância hidráulica.

Como a membrana PES(2) apresentou resultados muito diferentes das membranas PES (1) e (3), ela foi desconsiderada na análise das resistências.

A polarização por concentração apresentou a menor contribuição para a resistência total do processo de ultrafiltração e foi significativamente menor para as membranas PES/FQ.



**Figura 4.22** - Resistências ao transporte devido à filtração de BSA.  $R_t$  = resistência total;  $R_m$  = resistência da membrana;  $R_{pc}$  = resistência da camada polarizada,  $R_f$  = resistência do *fouling*;  $R_{fr}$  = resistência do *fouling* reversível;  $R_{fi}$  = resistência do *fouling* irreversível.

A resistência ao transporte causada pelo *fouling* foi da mesma ordem da resistência das membranas e significativamente menor para as membranas PES/FQ. O *fouling* pode ser estratificado em duas parcelas, reversível e irreversível. Neste trabalho, como o objetivo não era a otimização da limpeza das membranas, considerou-se *fouling* reversível aquele que foi removido com a limpeza básica empregada, e *fouling* irreversível o que permaneceu após a limpeza da membrana. A resistência causada pelo *fouling* dito reversível foi menor para as membranas PES/FQ do que para as membranas PES, porém, devido à grande variabilidade entre as amostras PES, não se pode afirmar que elas sejam significativamente diferentes. Já a resistência do *fouling* irreversível foi significativamente menor para as membranas PES/FQ.

A retenção observada de BSA foi de  $90 \pm 2 \%$  para as membranas PES, e de  $86 \pm 10 \%$  para as membranas PES/FQ, não havendo, portanto, diferença significativa. Os resultados de retenção de BSA não dependem somente da MMC das membranas, mas também da forma e da flexibilidade do soluto e da interação do soluto com o material da membrana (Mulder, 1996). A ocorrência de *fouling* pela adsorção do soluto na superfície da membrana, que bloqueia parcial ou completamente os poros, pode acarretar numa alta retenção mesmo em membranas com poros maiores que o soluto que se deseja separar. Neste sentido, Susanto e Ulbricht (2005) também verificaram

que o *fouling* causado pela dextrana gerava uma redução na MMC das membranas à base de polietersulfona.

A curva de calibração do espectrofotômetro e a retenção de cada membrana podem ser visualizadas na Figura A.1 e na Tabela A.3 do Apêndice, respectivamente.



## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

A modificação da quitosana pela reação com anidrido ftálico foi confirmada pelas análises de TGA e FTIR. A adição de água ao solvente da reação minimizou a formação da N,O-ftaloil-quitosana. O produto obtido apresentou maior estabilidade térmica, constatada pelo aumento da temperatura de início de degradação de 288 °C para 365 °C.

Pela análise de MEV, não foram observados poros nas membranas PES. Já as membranas PES/FQ apresentaram alguns poros na faixa de 50-100 nm. Ambas as formulações produziram membranas assimétricas, com macrovazios em forma de dedos. As membranas PES/FQ apresentaram uma grande heterogeneidade superficial e estrutural, que pode estar associada ao fato de o aditivo não ter sido completamente solubilizado na solução polimérica.

A presença do aditivo nas membranas PES/FQ foi confirmada pelas análises de TGA e FTIR. A presença da ftaloil-quitosana causou um aumento na temperatura de início de degradação da polietersulfona, de  $515 \pm 3$  °C para  $528 \pm 1$  °C, indicando que houve interação química entre os componentes. A estabilidade térmica, entretanto, diminuiu em relação às membranas PES.

A adição da ftaloil-quitosana promoveu o aumento do caráter hidrofílico das membranas, uma vez que o ângulo de contato da superfície diminuiu de  $61 \pm 3^\circ$  para  $56 \pm 5^\circ$ .

A permeância hidráulica média das membranas PES foi de  $7 \pm 3$  L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>, enquanto a das membranas PES/FQ foi de  $27 \pm 4$  L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.bar<sup>-1</sup>. A adição da ftaloil-quitosana levou a um aumento significativo da permeância das membranas, que pode estar associado ao aumento do tamanho dos poros, ao aumento da porosidade, à diminuição da espessura e/ou ao aumento da hidrofilicidade da membrana.

A massa molar de corte, calculada a partir do ajuste do modelo log-normal, ficou na faixa de 46-75 kDa para as membranas PES e de 28-191 kDa para as membranas PES/FQ. De acordo com a forma das curvas de retenção obtidas, as membranas PES/FQ apresentaram distribuição mais larga de poros. No entanto, como alguns dados não se ajustaram bem ao modelo, além das dificuldades e limitações experimentais encontradas, esses resultados apenas dão uma ideia do tamanho e da distribuição dos poros e devem ser tratados com cautela.

No teste de ultrafiltração com BSA, as membranas PES/FQ apresentaram fluxos permeados bem mais altos que os das membranas PES, resultado condizente com sua maior permeância. Já a perda de fluxo relativa e a recuperação de fluxo após as limpezas com água e solução de NaOH não foram significativamente diferentes. A retenção observada de BSA foi de  $90 \pm 2 \%$  para as membranas PES e de  $86 \pm 10 \%$  para as membranas PES/FQ, não havendo diferença significativa.

A resistência das membranas PES/FQ foi significativamente menor que a das membranas PES, o que está de acordo com o resultado de permeância hidráulica. A polarização por concentração apresentou a menor contribuição para a resistência total e foi significativamente menor para as membranas PES/FQ. A resistência causada pelo *fouling* foi da mesma ordem da resistência das membranas e significativamente menor para as membranas PES/FQ. A diminuição da resistência causada pelo *fouling* está provavelmente relacionada ao aumento do caráter hidrofílico promovido pela adição da ftaloil-quitosana.

Como as membranas apresentaram grande variabilidade de tamanhos de poro e MMC, a perda relativa de fluxo sofreu influência não só das propriedades do material das membranas, mas também das diferenças morfológicas entre elas. Logo a análise de tendência ao *fouling* somente pela perda de fluxo, como observado em diversos artigos, fica prejudicada. Neste caso, a análise das resistências é uma ferramenta mais adequada para se avaliar a propriedade *antifouling*, pois se consegue, de certa forma, distinguir os efeitos. Sendo assim, como a resistência causada pelo *fouling* foi significativamente menor nas membranas PES/FQ, pode-se dizer que essas membranas apresentaram propriedade *antifouling*.

É importante ressaltar que os resultados relativos ao desempenho das membranas (permeância hidráulica, MMC e ultrafiltração de BSA) apresentados neste trabalho são limitados para aplicações futuras, pois seria necessária uma maior quantidade de amostras testadas. Além disso, membranas com fluxos permeados semelhantes foram escolhidas para a realização desses testes, no entanto a

variabilidade entre as membranas com a mesma formulação e condições de síntese é, na realidade, muito maior do que os resultados sugerem.

## 5.2. Sugestões para trabalhos futuros

De acordo com os resultados obtidos, as dificuldades encontradas e as possíveis fontes de erro neste trabalho, propõem-se, a seguir, melhorias e sugestões para trabalhos futuros.

- Melhor padronização do procedimento de preparo da membrana, minimizando a variação das condições ambiente e controlando a maior quantidade de parâmetros envolvidos possível, a fim de aumentar a sua reprodutibilidade.
- Variação da concentração do aditivo na síntese das membranas.
- Utilização de PEG ou PVP e variação dos parâmetros da inversão de fases para controlar o tamanho dos poros e minimizar a formação de macrovazios.
- Utilização de um sistema de ultrafiltração mais compacto (menor volume morto), de forma que seja possível e fácil seu esvaziamento e se utilize menor quantidade de água e reagentes, com isolamento térmico no tanque de alimentação e melhor controle de temperatura.
- Mudança das condições operacionais durante o experimento para determinação da MMC para minimizar o *fouling*, como redução da pressão transmembrana e da concentração inicial de PEG/dextrana.
- Utilização de Cromatografia de Permeação em Gel para análise das concentrações de PEG e dextrana.
- Caracterização dos poros, por Microscopia Eletrônica de Transmissão, da porosidade e da distribuição de tamanhos de poro.
- Caracterização da rugosidade da superfície por Microscopia de Força Atômica.
- Caracterização da  $T_g$  das membranas por Calorimetria Exploratória Diferencial.
- Caracterização das propriedades mecânicas das membranas.
- Caracterização das propriedades antibacterianas da ftaloil-quitosana e das membranas.
- Utilização de modelos matemáticos para caracterizar os tipos de *fouling* ocorridos.
- Análise de adsorção estática de BSA na superfície das membranas.
- Utilização de outras proteínas no teste de ultrafiltração.
- Desenvolvimento de uma técnica de limpeza mais eficaz.

Devido às dificuldades encontradas na utilização do aditivo ftaloil-quitosana durante este trabalho, sugere-se também:

- Peneiramento prévio do sólido, para aumentar a homogeneidade dos tamanhos de partícula do aditivo.
- Escolha de um melhor solvente para a ftaloil-quitosana.
- Pesquisa de outra modificação da quitosana que possibilite sua solubilização em DMAc ou em outro solvente para a PES.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A. L.; ABDULKARIM, A. A.; OOI, B. S.; ISMAIL, S. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 246-267, 2013.

AHMED, I.; IDRIS, A.; NOORDIN, M. Y.; RAJPUT, R. High performance ultrafiltration membranes prepared by the application of modified microwave irradiation technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 2272-2283, 2011.

AZIZ, N. A.; MAJID, S. R.; AROF, A. K. Synthesis and characterizations of phthaloyl chitosan-based polymer electrolytes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, p. 1581-1590, 2012.

BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. 2ª Edição, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.

BARTH, C.; GONÇALVES, M. C.; PIRES, A. T. N.; ROEDER, J.; WOLF, B. A. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. *Journal of Membrane Science*, v. 169, p. 287-299, 2000.

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

BORIBUTH, S.; CHANACHAI, A.; JIRARATANANON, R. Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. *Journal of Membrane Science*, v. 342, p. 97-104, 2009.

CARVALHO, R. B. *Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente*. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

CAUSSERAND, C.; ROUAIX, S.; AKBARI, A.; AIMAR, P. Improvement of a method for the characterization of ultrafiltration membranes by measurements of tracers retention. *Journal of Membrane Science*, v. 238, p. 177-190, 2004.

CHEN, J. C.; LI, Q.; ELIMELECH, M. In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 107, p. 83-108, 2004.

CHERYAN, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. 2ª Edição, CRC Press LLC, Boca Raton, 1998.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. *Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 1*. 1ª Edição, Elsevier B. V., Oxford, 2010.

GAO, W; LIANG, H.; MA, J.; HAN, M.; CHEN, Z.; HAN, Z.; LI, G. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination*, v. 272, p. 1-8, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. 1ª Edição, E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HUANG, J.; ARTHANAREESWARAN, G.; ZHANG, K. Effect of silver loaded sodium zirconium phosphate (nanoAgZ) nanoparticles incorporation on PES membrane performance. *Desalination*, v. 285, p. 100-107, 2012.

KIM, J.; VAN DER BRUGGEN, B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, v. 158, p. 2335-2349, 2010.

KURITA, K.; IKEDA, H.; YOSHIDA, Y.; SHIMOJOH, M.; HARATA, M. Chemoselective protection of the amino groups of chitosan by controlled phthaloylation: facile preparation of a precursor useful for chemical modifications. *Biomacromolecules*, v. 3, nº 1, 2002.

KRAJEWSKA, B. Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Separation and Purification Technology*, v. 41, p. 305-312, 2005.

LIU, F.; HASHIM, N. A.; LIU, Y.; ABED, M. R. M.; LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 375, p. 1-27, 2011.

LOBO, H.; BONILLA, J. V. *Handbook of Plastics Analysis*. 1ª Edição, Marcel Dekker, New York, 2003.

MULDER M., *Basic principles of membrane technology*. 2ª Edição, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.

NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination*, v. 106, p. 55-61, 1996.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*. 1ª Edição, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1995.

PADAKI, M.; ISLOOR, A. M.; WANICHAPICHART, P. Polysulfone/N-phthaloylchitosan novel composite membranes for salt rejection application. *Desalination*, v. 279, p. 409-414, 2011.

PEIRIS, R. H.; HALLE, C.; BUDMAN, H.; MORESOLI, C.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M.; LEGGE, R. L. Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices. *Water Research*, v. 44, p. 185-194, 2010.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 641-678, 2009.

RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S. S.; TAHERI, A. H.; MANSOURPANAH, Y. Coupling TiO<sub>2</sub> nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 313, p. 158-169, 2008.

REUVERS, A. J. *Membrane formation: diffusion induced demixing processes in ternary polymeric systems*. Tese de Doutorado, Universidade de Twente, Enschede, Países Baixos, 1987.

RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. Crossflow microfiltration - state of the art. *Separation and Purification Technology*, v. 26, p. 19-31, 2002.

STRATHMANN, H.; KOCK, K.; AMAR, P.; BAKER, R. W. The formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination*, v. 16, p. 179-203, 1975.

SU, Y.; LI, C.; ZHAO, W.; SHI, Q.; WANG, H.; JIANG, Z.; ZHU, S. Modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes with phosphorylcholine copolymer can remarkably improve the antifouling and permeation properties. *Journal of Membrane Science*, v. 322, p. 171-177, 2008.

SULAIMAN, M. Z.; SULAIMAN, N. M.; ABDELLAH, B. Prediction of dynamic permeate flux during cross-flow ultrafiltration of polyethylene glycol using concentration polarization-gel layer model. *Journal of Membrane Science*, v. 189, p. 151-165, 2001.

SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans. *Journal of Membrane Science*, v. 266, p. 132-142, 2005.

SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. *Journal of Membrane Science*, v. 327, p. 125-135, 2009.

VAN DE WITTE, P.; DIJKSTRA, P. J.; VAN DEN BERG, J. W. A.; FEIJEN, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science*, v. 117, p. 1-31, 1996.

VAN DER BRUGGEN, B.; SCHAEP, J.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C.A. A comparison of models to describe the maximal retention of organic molecules in nanofiltration. *Separation Science and Technology*, v. 35, p. 169-182, 2000.

VASAN, S. S.; FIELD, R. W. On maintaining consistency between the film model and the profile of the concentration polarisation layer. *Journal of Membrane Science*, v. 279, p. 434-438, 2006.

WANJUN, T.; CUNXIN, W.; DONGHUA, C. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, p. 389-394, 2005.

WIENK, I. M.; BOOM, R. M.; BEERLAGE, M. A. M.; BULTE, A. M. W.; SMOLDERS, C. A.; STRATHMANN, H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science*, v. 113, p. 361-371, 1996.

WISCHNEWSKI, B. *CalcSteam by Peace Software (2010)*. Disponível em <[http://www.peacesoftware.de/einigewerte/wasser\\_dampf\\_e.html](http://www.peacesoftware.de/einigewerte/wasser_dampf_e.html)> Acesso de janeiro a maio de 2014.

YAO, K.; LI, J.; YAO, F.; YIN, Y. *Chitosan-Based Hydrogels: Functions and Applications*. 1ª Edição, CRC Press, Boca Raton, 2011.

ZAWADZKI, J.; KACZMAREK, H. Thermal treatment of chitosan in various conditions. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, p. 394-400, 2010.

ZENG, X.; RUCKENSTEIN, E. Supported chitosan-dye affinity membranes and their protein adsorption. *Journal of Membrane Science*, v. 117, p. 271-278, 1996.

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



## APÊNDICE

Tabela A.1 - Ângulo de contato das membranas PES e PES/FQ.

Membrana		Ângulo de contato* (°)			Ângulo de contato médio (°)
		Gota 1	Gota 2	Gota 3	
PES	Amostra 1	59,8 ± 0,7	62 ± 2	57,4 ± 0,9	60 ± 2
	Amostra 2**	61 ± 1	57,1 ± 0,9	73 ± 2	64 ± 8
	Amostra 3	65,5 ± 0,1	67,3 ± 0,8	63,7 ± 0,4	65 ± 2
	Amostra 4	60 ± 1	61,5 ± 0,6	60,6 ± 0,6	61 ± 1
	Amostra 5**	64 ± 1	61 ± 2	52,6 ± 0,4	59 ± 6
	Amostra 6	58 ± 3	60,2 ± 0,6	57,62 ± 0,04	59 ± 1
PES/FQ	Amostra 1	62,3 ± 0,7	61,0 ± 0,4	61,9 ± 0,2	62 ± 1
	Amostra 2	53 ± 2	45 ± 1	49 ± 1	49 ± 4
	Amostra 3	56,4 ± 0,4	60,1 ± 0,9	60,1 ± 0,8	59 ± 2
	Amostra 4	51,1 ± 0,6	54 ± 1	50 ± 1	52 ± 2
	Amostra 5	56,7 ± 0,2	62,6 ± 0,9	63 ± 2	61 ± 3
	Amostra 6	50,8 ± 0,9	52 ± 1	52,8 ± 0,8	52 ± 1

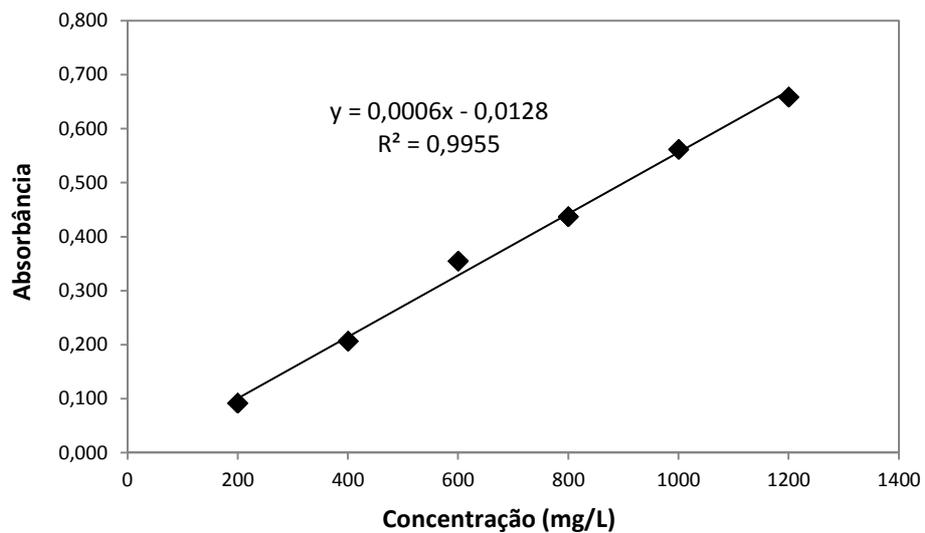
\* Média entre duas medidas do ângulo de contato da mesma gota.

\*\* Não foram consideradas no cálculo do ângulo de contato médio por apresentarem variância maior que a variância das médias.

Tabela A.2 - Permeância hidráulica das membranas PES e PES/FQ.

Membrana		K (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
PES	PES (1)	7,1	0,986
	PES (2)	4,5	0,993
	PES (3)	10,8	0,995
PES/FQ	PES/FQ (1)	26,8	0,996
	PES/FQ (2)	23,8	0,995
	PES/FQ (3)	30,7	0,969



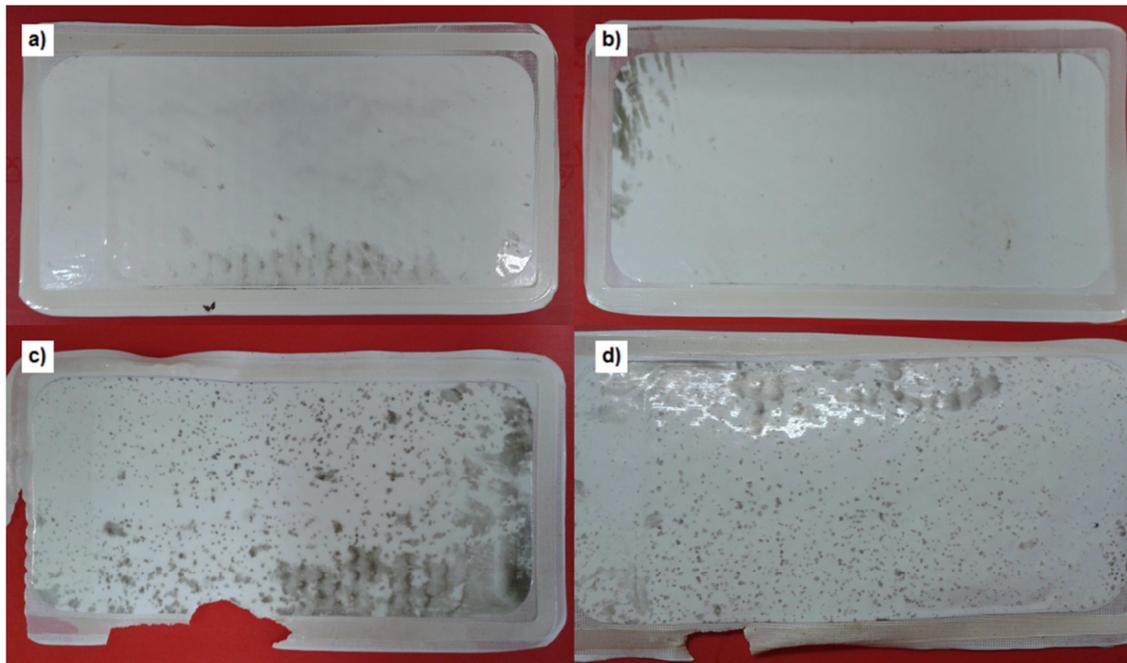


**Figura A.1** - Curva de calibração do espectrofotômetro para cálculo das concentrações de BSA.

**Tabela A.3** - Retenção de BSA das membranas PES e PES/FQ.

Membrana		R <sub>obs</sub> (%)
PES	PES (1)	92
	PES (2)	90
	PES (3)	89
PES/FQ	PES/FQ (1)	94
	PES/FQ (2)	74
	PES/FQ (3)	88





**Figura A.2** - Membranas após o teste de ultrafiltração com BSA. (a) PES (1), (b) PES (2), (c) PES/FQ (1) e (d) PES/FQ (2).

