



**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
MEMBRANAS DE
PAMAM G4/CLORETO DE TRIMESOÍLA
MODIFICADAS POR CROSS-LINKING COM
GLUTARALDEÍDO**

Hilénio Silva Monteiro

Projeto de Final de Curso

Orientadores

**Prof. Luiz Antonio d'Ávila D.Sc.
Prof^a Vanessa Lúcia Rodrigues Furtado D. Sc.**

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE PAMAM G4/CLORETO DE TRIMESOÍLA MODIFICADAS POR CROSS-LINKING COM GLUTARALDEÍDO

Hilénio Silva Monteiro

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico

Aprovado por

Ana Maria Rocco, D. Sc.

Pierre Mothé Esteves, D. Sc.

Nanci Camara de Lucas Garden, D. Sc.

Orientado por

Luiz Antonio d'Ávila, D. Sc.

Vanessa Lúcia Rodrigues Furtado, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Agosto de 2018

Monteiro, HilenioSilva.

Preparação e caracterização de membranas de PAMAM G4/cloreto de trimesoíla modificadas por cross-linking com glutaraldeído/HilenioSilva Monteiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

XV; 62 p.; il.

(Projeto de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018. Orientadores: LuizAntonio d’Ávila e Vanessa Lúcia Rodrigues Furtado.

1. Membrana. 2. Nanofiltração. 3. Dendrímero PAMAM. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Luiz Antonio d’Ávila, D. Sc, e Vanessa Lúcia Rodrigues Furtado, D. Sc.I. Título. Caracterização de membranas de PAMAM G4/cloreto de trimesoíla modificadas por cross-linking com glutaraldeído.

Aos meus pais, Antero João Silva Monteiro e Rosa Pereira

“A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo” (Nelson Mandela)

AGRADECIMENTOS

A Deus, o criador e essência de tudo, pela vida e saúde, por me acompanhar e me manter firme nesta caminhada, me guiando, iluminando, protegendo e me dando forças.

Aos meus pais, Antero João Silva Monteiro e Rosa Pereira, que me inspiraram em minha trajetória e por todo esforço, carinho e dedicação que tiveram ao me educar. Um agradecimento especial pelo exemplo de vida e honestidade que tive em casa.

A professora Vanessa Lúcia Rodrigues Furtado, por ter sido mais que uma professora e orientadora, uma mãe, amiga e conselheira, que me deu a oportunidade de aprender mais do que na sala de aula e não poupou esforços para a minha formação.

A minha namorada Maria Olga CorôNunque pela paciência e compreensão, e que apesar da distância sempre esteve ao meu lado em todos os momentos me dando forças, amor, motivação e coragem.

Ao meu irmão, Ivaldino Silva Monteiro, com quem juntos compartilhamos esta luta na terra distante, com dedicação e persistência.

Aos meus orientadores, professor Luís Antônio d'Ávila e professora Vanessa Lucia Rodrigues Furtado.

A professora Maria José de Oliveira Guimarães que sempre me deu orientações desde a minha chegada e a todos os professores e funcionários da Escola de Química.

A diretora e ex-diretora da DIA, Rosileia e Sonia e todos os colaboradores do programa estudante convênio de graduação (PEC-G).

A todos os meus familiares, amigos e conhecidos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação acadêmica e humana.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE PAMAM G4/CLORETO DE TRIMESOÍLA MODIFICADAS POR CROSS-LINKING COM GLUTARALDEÍDO

Hilénio Silva Monteiro

Agosto, 2018

Orientadores: Prof. Luiz Antonio d'Ávila
Prof^a Vanessa Lúcia Rodrigues Furtado

Membranas compostas de poliamida foram preparadas em triplicata por reação interfacial do dendrímero PAMAM G4 com cloreto de trimesoíla sobre membrana microporosa de poliétersulfona (PES) e posterior cross-linking com glutaraldeído (CTM/PG4XGLUT 1, 2 e 3). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que uma pele fina de poliamida foi depositada sobre a membrana de PES, com uma superfície de rugosidade mediana formada por estruturas globulares, como observado na imagem obtida na microscopia de força atômica (AFM). As membranas apresentaram rejeições acima de 98% para carboidratos de pesos moleculares de 342 a 150 Da (D-arabinose, lactose, sacarose, inositol, glicose) e rejeições de 94,2% e 82,9%, para meso-eritritol e glicerol (122 Da e 92 Da, respectivamente), o que as caracteriza como membranas de nanofiltração com massa molecular de corte 122 Da. Os melhores resultados de rejeição foram obtidos em permeações realizadas na pressão de 20 bar. A rejeição dos sais inorgânicos se deu na ordem $MgSO_4 > Na_2SO_4 > NaCl$, característica de membranas com carga negativa, resultado confirmado pela presença de uma banda larga na região característica de estiramento de O-H de ácido carboxílico ($3300-3500\text{ cm}^{-1}$), no espectro de ATR FTIR. As rejeições destes sais em diferentes pH confirmaram a carga negativa da membrana, com um aumento da rejeição de NaCl em pH alcalino (84% para 87%) e uma redução pronunciada da rejeição de NaCl em pH ácido (84,0% para 70,5%), devido à protonação das aminas terciárias do interior dos dendrímeros. A alta rejeição de $MgSO_4$ (98%) manteve-se inalterada nos diferentes valores de pH, indicando a importância dos efeitos de exclusão relacionados com o tamanho e do íon sulfato. Este resultados mostram que é possível otimizar a seletividade da membrana relativamente à rejeição dos sais inorgânicos em pH ácido. As rejeições dos carboidratos aumentaram com a concentração das soluções. O fluxo das membranas foi alto ($45\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$) e não foi observado efeito de fouling. As membranas demonstraram ser resistentes e estáveis, tendo sido utilizadas em 108 experimentos de permeação, em um total de 61 h, sem apresentar qualquer alteração no seu desempenho. Pelas características descritas e excelente desempenho consideramos as membranas CTM/PG4XGTD, membranas promissoras para utilização em nanofiltrações.

ÍNDICE

I INTRODUÇÃO	1
II OBJETIVO DO TRABALHO.....	3
III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
III.2 Características e classificação das membranas	4
III.3 Membranas de nanofiltração	6
III.4 Membranas de poliamida.....	6
III.5 Dendrímeros PAMAM	7
IV MATERIAIS E MÉTODOS	13
IV.1 Materiais	13
IV.2 Métodos.....	13
IV.2.1 Preparação das membranas de poliamida CTM/PG4XGLUT	13
IV.2.2 Espectrometria de refletância total atenuada no infravermelho (ATR FTIR)	16
IV.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)	16
IV.2.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	17
IV.2.5 Experimento de permeação	17
IV.2.6 Verificação da reprodutibilidade do método de preparação das membranas	21
IV.2.7 Análise das amostras obtidas nos experimentos de permeação de sais inorgânicos	21
IV.2.8 Determinação do peso molecular de corte das membranas CTM/PG4XGLUT	21
IV.2.9 Determinação da interferência da concentração das soluções de sais inorgânicos e carboidratos na rejeição nas membranas CTM/PG4XGLUT	22
IV.2.10 Determinação da interferência da pressão na rejeição dos sais inorgânicos e dos carboidratos	23
IV.2.11 Determinação da interferência de pH na rejeição dos carboidratos	23
IV.2.12 Experimentos para determinação de "fouling"	24
V RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
V.1 Caracterização das membranas CTM/PG4XGTD	25
V.2 Estabilidade das membranas CTM/PG4XGTD.....	30
V.3 Variação do fluxo da membrana com o tempo de permeação	30
V.4 Validação do método de preparo das membranas de poliamida	31
V.5 Rejeição dos sais inorgânicos MgSO₄, Na₂SO₄ e NaCl.....	33
V.6 Faixa de corte de peso molecular das membranas	34

V.6.1 Reprodutibilidade das análises no HPLC	35
V.6.2 Condições de análise no HPLC	36
V.6.3 Análise das amostras de carboidratos por HPLC	36
V.6.4 Experimentos de permeação dos carboidratos	39
V.7 Interferência das variáveis pressão, concentração e pH da solução permeada, no desempenho das membranas CTM/PG4XGTD.....	42
V.7.1 Interferência da pressão no desempenho das membranas	42
V.7.2 Interferência da variação da concentração da solução permeada no desempenho das membranas CTM/PG4XGTD	45
V.7.3 Interferência do pH da solução permeada no desempenho das membranas	48
V.8 Verificação do efeito de “fouling” nas membranas CTM/PG4XGLU	51
IV CONCLUSÃO	533
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	544
APÊNDICE 1 Experimentos realizados na membrana CTM/PG4XGLUT 2, tempo de duração efluxo.....	57
APÊNDICE 2 Soluções de carboidratos usadas na construção dos gráficos de calibração .	60
APÊNDICE 3 Dados das análises por HPLC das soluções-padrão dos carboidratos	60
APÊNDICE 4 Curvas de calibração dos carboidratos	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representação da atuação da membrana na separação de duas fases.....	4
Figura 2 Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia das membranas. (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006)	5
Figura 3 Síntese do dendrímero PAMAM G3 a partir de um núcleo de etileno diamina. (CAMINADE et al, 2006).....	8
Figura 4 Representação das gerações crescentes de um dendrímero. (CAMINADE et al, 2006).....	8
Figura 5 Representação das 3 regiões distintas de um dendrímero: o núcleo, o interior e a superfície.....	9
Figura 6 Reação de PAMAM G0 e cloreto de trimesoíla. (XU et al, 2012)	11
Figura 7 Artefato usado para evaporação da solução de PAMAM da superfície da membrana suporte.....	14
Figura 8 Fotos das etapas de (a) preparação das membrana contendo a solução de PAMAM e (b) reação com cloreto de sebacoíla.	15
Figura 9 Foto da Stirred cell HP4750 (Sterlitech) utilizada nos experimentos de permeação das membranas.	17
Figura 10 Esquema do sistema utilizado nos experimentos de permeação contendo: (a) Stirred cell, (b) placa de agitação, (c) cilindro de nitrogênio e (d) manômetro.	19
Figura 11 (a) Planilha do Excel) usada para calcular o fluxo e a permeabilidade a cada fração de volume de permeado recolhida, com a notação do tempo do recolhimento e (b) curva de fluxo x tempo de permeação construída concomitantemente.....	20
Figura 12 Esquema da preparação da membrana de poliamida modificada por cross-linking com glutaraldeído.....	25
Figura 13 Espectros de AT FTIR das membranas (a) microporosa de PES e (b) CTM/PG4XGTD 2.	26
Figura 14 Imagens de AFM da membrana CTM/PG4XGTD 2: (a) topografia e (b) contraste de fase.....	27
Figura 15 Dendrímero PAMAM G4: (a) estrutura tri-dimensional (b) representação gráfica da estrutura. (BELLINI et al, 2015 ; MAGALHÃES et al, 2017)	28

Figura 16 Representação gráfica da formação do filme fino de poliamida: (a) dendrímero, (b) megâmero, (c) aglomerado de megâmeros e (d) filme fino. (adaptada de MAGALHÃES et al, 2017)	28
Figura 17 Imagens de MEV com magnitudes 1000 e 5000, das superfícies e de cortes transversais das membranas: (a, a', c, c') PES e (b, b', d, d') CTM/PG4XGLUT 2.	29
Figura 18 Curva de fluxo de água x tempo de permeação na membrana CTM/PG4XGTD.2, na pressão de 20 bar: (a) escala de fluxo, 0-50 L/h.m ² e (b) escala de fluxo expandida, 40-50 L/h.m ²	30
Figura 19 Variação do fluxo da membrana com o tempo de experimentos de permeação realizados na pressão de 20 bar.....	31
Figura 20 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de soluções 500 ppm de MgSO ₄ e NaCl nas membranas CTM/PG4XGTD 1, 2 e 3.	32
Figura 21 Gráfico comparativo das rejeições dos sais inorgânicos na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar	33
Figura 22 Gráfico contendo os valores de rejeição percentual da lactose obtidos em 3 experimentos de permeação de solução 2000 ppm de lactose, na pressão de 20 bar.	35
Figura 23 Cromatogramas de soluções obtidas nos experimentos de permeação de soluções 2000 ppm de carboidratos: permeado, soluções de (a) lactose, (b) sacarose, (c) D-arabinose, (d) glicose, (e) meso-eritritol, (f) glicerol, e soluções da célula, (a') lactose, (b') sacarose, (c') D-arabinose, (d') glicose, (e') meso-eritritol e (f') glicerol. .	37
Figura 24 Gráfico comparativo das concentrações de permeados de 3 experimentos de permeação de uma solução 2000 ppm de D-arabinose na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar, obtidas em análises em triplicata em HPLC.....	38
Figura 25 Rejeições percentuais de carboidratos de crescente massas moleculares e do glicerol obtidas em experimentos de permeação na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar.....	39
Figura 26 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de uma solução 2000 ppm de meso-eritritol na membrana CTM/PG4XGTD 2, nas pressões 15, 20 e 25 bar.	43
Figura 27 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de soluções 500 ppm de (a) MgSO ₄ e (b) NaCl na membrana CTM/PG4XGTD1, nas pressões 10, 15, 20 e 25 bar.....	44

Figura 28 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de soluções de diferentes concentrações de meso-eritritol na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar.....	47
Figura 29 Figuras comparativas das rejeições de soluções de (a) $MgSO_4$ e (b) NaCl, nas concentrações de 100, 500 e 1000 ppm.	48
Figura 30 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de soluções 2000 ppm de meso-eritritol em experimentos de permeação na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar, nos pHs 4, 7 e 9.....	50
Figura 31 Rejeição % de soluções 500 ppm de (a) $MgSO_4$ e (b) NaCl em pH ácido, neutro e alcalino.....	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Dendrímeros PAMAM de gerações 0,5 à 10	9
Tabela 2 Descrição da metodologia de lavagem das membranas após a preparação da pele de poliamida.....	15
Tabela 3 Metodologia de lavagem da membrana após a reação de cross-linking com glutaraldeído	16
Tabela 4 Dados de condutivimetria de soluções de permeados e da célula obtidas em 3 experimentos de permeação de solução 500 ppm de MgSO ₄ nas membranas, CTM/PG4XGTD 1, CTM/PG4XGTD 2 e CTM/PG4XGTD 3, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados	32
Tabela 5 Dados de condutivimetria de soluções de permeados e da célula obtidas em 3 experimentos de permeação de soluções 500 ppm de MgSO ₄ , NaCl, Na ₂ SO ₄ na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados	33
Tabela 6 Dados da análise em triplicata por HPLC de soluções de permeado e da célula obtidas em 3 experimentos de permeação de uma solução 2000 ppm de lactose, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e da curva de calibração.	35
Tabela 7 Dados de cromatografia e concentração das soluções permeadas obtidas em 3 experimentos de permeação de uma solução 2000 ppm de D-arabinose na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar.	38
Tabela 8 Dados das análises por HPLC das amostras obtidas nos experimentos de permeação das soluções dos carboidratos nas membranas CTM/PG4XGTD 1, 2 e 3, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e das respectivas curvas de calibração.....	40
Tabela 9 Estrutura, massa molecular e rejeição dos carboidratos.....	41
Tabela 10 Dados das análises por HPLC de amostras obtidas em experimentos de permeação de soluções 2000 ppm de meso-eritritol, na membrana CTM/PG4XGTD 2, nas pressões 15 bar, 20 bar e 25 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e das respectivas curvas de calibração.	43

Tabela 11 Dados das análises por condutivimetria de amostras obtidas em experimentos de permeação de soluções 500 ppm de $MgSO_4$ e $NaCl$, na membrana CTM/PG4XGTD 1, nas pressões 10, 15, 20 e 25 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados.	44
Tabela 12 Dados das análises por HPLC de soluções obtidas em experimentos de permeação de soluções de meso-eritritol em diferentes concentrações, na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e das respectivas curvas de calibração.	46
Tabela 13 Dados de condutividade das amostras obtidas em experimentos de permeação de soluções de $MgSO_4$ nas concentrações de 100, 500 e 1000 ppm, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados.	47
Tabela 14 Dados das análises por HPLC de amostras obtidas em experimentos de permeação de soluções 2000 ppm de meso-eritritol, na membrana CTM/PG4XGTD 2, nos pHs 4, 7 e 9, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e da curva de calibração.	49
Tabela 15 Dados das análises por condutivimetria das amostras obtidas na permeação de soluções 500 ppm de $MgSO_4$ e $NaCl$ em pH ácido, neutro e alcalino, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados.	50
Tabela 16 Fluxos de água obtidos em experimentos de permeação na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar: (a) antes, (b) depois de cada experimento de permeação com soluções 500 ppm de albumina e de alginato de sódio.	52

Listas de símbolos e abreviaturas

ATR/FTIR - Espectroscopia de refletância total atenuada no infravermelho por transformada de Fourier

AFM - (Atomic force microscopy) Microscopia de Força Atômica

SEM- (Scanning electron microscopy) Microscopia de varredura eletrônica(MEV)

HPLC–(High performance liquid chromatography) Cromatografia Líquida de alta eficiência

CTM - cloreto de trimesoíla

PAMAM G4 – dendrímero PAMAM de geração 4

CTM/PG4XGLUT- membranas de poliamida preparadas através da reação de cloreto de trimesoíla e dendrímero PAMAM G4, modificadas por reação de cross-linking com glutaraldeído.

CTM/PG4XGLUT 1, CTM/PG4XGLUT 2, CTM/PG4XGLUT 3- denominação das 3 membranas

CTM/PG4XGLUT, preparadas para a realização deste trabalho.

I INTRODUÇÃO

As membranas existem naturalmente como os meios filtrantes e de proteção mais antigos da humanidade e são encontradas nos seres vivos (animais e plantas) como barreiras seletivas muito eficientes, com alta capacidade de separação, constituindo-se em um elemento básico para o funcionamento das células, tecidos, órgãos e organismo.

Por serem altamente eficientes como barreiras seletivas, capazes de promover separação onde os filtros convencionais não apresentam uma eficiência satisfatória, a membrana artificial como imitação da natural, surge como uma alternativa a esses obstáculos apresentados pelos filtros convencionais.

De uma maneira geral uma membrana é uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nestas fases. Considerando que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século, é correto afirmar que o desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais ainda são consideravelmente recentes. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os processos de separação com membranas deixaram de ser uma curiosidade científica e uma técnica exclusivamente laboratorial no final da década de 50, quando foi desenvolvida uma pesquisa nos Estados Unidos para dessalinização de água que resultou em dois resultados importantes. Em 1953 foi descoberto que membranas homogêneas de acetato de celulose poderiam apresentar a retenção salina desejada quando utilizadas em osmose inversa. Alguns anos após, em 1960, pesquisadores desenvolveram a primeira membrana assimétrica de acetato de celulose de segunda geração, que se caracterizavam por apresentarem uma camada fina e densa, chamada de pele sustentada por um substrato poroso que conferia à ela resistência mecânica. A pele era responsável pela seletividade da membrana, e permitia à um alto fluxo de permeado e uma alta seletividade, ou seja, excelentes características de separação. (SANTOS; NOBREGA; HABERT, 1991).

Atualmente, novas membranas com base em materiais inorgânicos têm surgido no mercado, com destaque para membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos, dentre os quais: alumina, zircônio, sílica e hematite. Estas membranas apresentam maior vida útil e permitem operar em intervalos alargados de pH e temperatura. Entre as desvantagens, estão o seu elevado custo e a pouca flexibilidade por serem materiais duros e quebradiços e com baixa resistência ao impacto.

Nas últimas décadas foram introduzidas inovações nos processos de separação, em particular no tratamento de água, com destaque para o processo de separação com membranas. As membranas vêm aumentando a sua participação no mercado dos processos de separação devido às vantagens oferecidas por esta tecnologia, tais como economia energética, seletividade, facilidade na sua operação e separação de compostos termolábeis. (MOHAMMAD et al , 2014)

A viabilidade econômica desse processo foi demonstrada pela primeira vez no final da década de 60 pelo uso da osmose inversa no processo de dessalinização. O mercado cresceu rapidamente nas décadas seguintes, passando de U\$ 2 milhões/ano para U\$ 4,4 bilhões/ano em 2000, sendo a diálise responsável por 50% do mercado. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

II OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho consistiu na preparação de 3 membranas de nanofiltração de poliamida de dendrímeros PAMAM G4 e cloreto de trimesoíla modificadas com cross-linking de glutaraldeído, e estudadas características químicas, morfológicas e o desempenho destas membranas: determinação do peso molecular de corte utilizando carboidratos como padrões, avaliação da propriedade anti-incrustação (fouling) e estudo das possíveis variações no seu desempenho, com variações na pressão, concentração e pH das soluções permeadas.

III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 Processo de separação por membranas

Diferentemente dos outros processos de separação que apenas separam duas fases, a membrana se comporta como uma fase extra que pode ser sólida, líquida ou gasosa; esta característica lhe confere a grande eficiência e facilidade no transporte total ou parcial de uma espécie de uma fase para outra (Fig. 1).

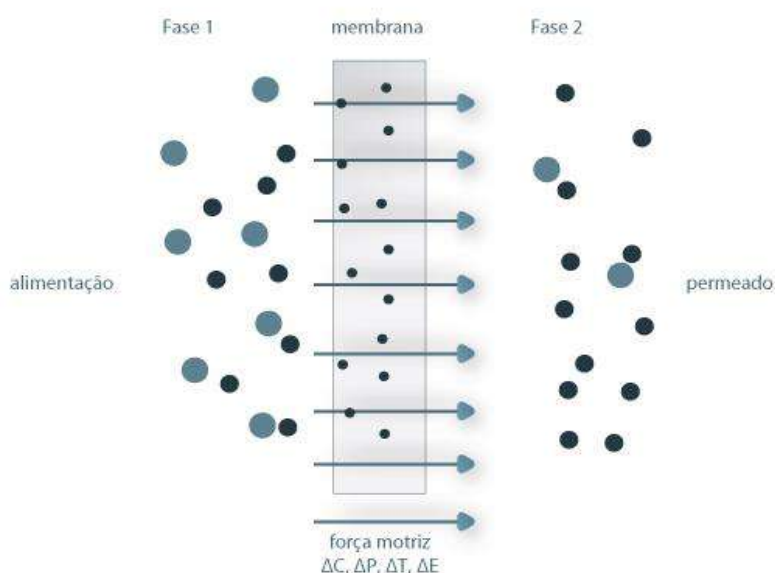


Figura1 Representação da atuação da membrana na separação de duas fases.

(adaptado de MULDER, 1991)

A eficiência no transporte de um soluto pode estar relacionada com tamanho da molécula do soluto e ou interações eletrostáticas com a membrana.

III.2 Características e classificação das membranas

Dependendo da estrutura e da forma como são preparadas as membranas podem ser densas ou porosas. Nas membranas densas o transporte dos componentes permeados apresenta uma etapa de difusão e dissociação por meio do material constituinte da membrana, e nas membranas porosas o transporte dos permeados se dá preferencialmente pela passagem nos interstícios através de uma fase fluida contínua.

Considerando-se suas características morfológicas, as membranas podem ser classificadas como simétricas ou isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas. Membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da sua seção transversal, podendo ser densas ou porosas. As membranas assimétricas caracterizam-se por uma região superior muito fina, de aproximadamente $1\mu\text{m}$, chamada de pele, suportada por uma estrutura porosa, a qual oferece menor resistência à passagem do permeado.

Quando ambas as estruturas são constituídas do mesmo material são chamadas de integrais, e caso sejam formadas por materiais diferentes são chamadas de compostas (Fig. 2) (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

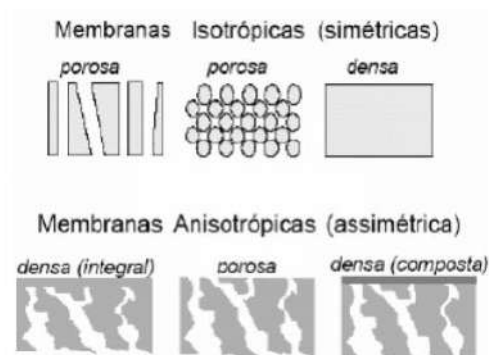


Figura2 Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia das membranas. (HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006)

As membranas comerciais são geralmente sintetizadas a partir de materiais poliméricos. O primeiro material a ser utilizado em membranas simétricas em processos de osmose reversa (OR), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF) foi o acetato de celulose. As principais vantagens desse polímero é o seu baixo custo e a hidrofiliabilidade, mas apesar dessas vantagens apresenta certas limitações em relação a sua sensibilidade face a variações de temperatura e de pH, e facilidade de degradação por ação microbiana.

As membranas mais comumente comercializadas são as membranas compostas. Estas membranas podem ser preparadas por vários métodos como polimerização iniciada por radiação ou por plasma, cross-linking in situ, deposição de vapor entre outros, mas o

método mais comum é a reação interfacial sobre membrana microporosa, em geral de policarbonato ou polietersulfona.

III.3 Membranas de nanofiltração

As membranas de nanofiltração têm propriedades que variam entre as das membranas de osmose reversa e ultrafiltração, são superficialmente carregadas ao contato com solução aquosa devido à dissociação dos seus grupos ionizáveis, ácidos ou básicos.

Geralmente apresentam baixa rejeição de íons monovalentes e alta rejeição de íons divalentes, podem rejeitar pequenas moléculas orgânicas com pesos moleculares entre 200-500 Da e permitem fluxos maiores do que as membranas de osmose reversa e menores do que as de ultrafiltração, em torno de 10 a 25 L/m².h.

III. 4 Membranas de poliamida

As membranas de poliamidas datam de década de 70 e são atualmente as membranas mais utilizadas nos processos de separação, pois apesar de apresentarem carga na superfície, o que leva a uma suscetibilidade à incrustações de contaminantes carregados, permitem uma ampla flexibilidade na escolha das condições para sua operação.

São preparadas pela reação interfacial entre uma amina e um cloreto de ácido sobre uma membrana base microporosa (mais comumente membranas de policarbonatos e polietersulfona).

O principal cloreto de ácido utilizado é o cloreto de trimesoíla, enquanto piperazina, etilenodiamina e hexametilenodiamina encontram-se entre as aminas mais utilizadas.

A vantagem principal deste tipo de membrana é a sua excelente resistência a altas temperaturas e a grandes variações de pH e a principal desvantagem é a suscetibilidade a incrustações.

Por serem membranas densas e apresentarem carga devido à presença de aminas e ácidos carboxílicos, o desempenho das membranas de poliamida na permeação de substâncias está relacionado com o tamanho e a carga do material permeado. Os grupos carregados no polímero tendem a excluir íons da mesma carga, particularmente íons multivalentes, enquanto a íons de carga oposta são permeáveis, particularmente aos íons polivalentes.

Ao longo dos últimos anos muito trabalho tem sido realizado para melhorar o desempenho destas membranas alterando a química e a sua morfologia. A reação interfacial usada para depositar o filme fino sobre a membrana base, por exemplo, pode resultar em uma superfície rugosa, o que propicia a ocorrência de incrustações (fouling). A adição de solventes em diferentes proporções ao meio aquoso contendo a amina foi um método usado para tentar minimizar o problema. (SUM et al, 2018, JIN et al, 2012).

O dendrímeros PAMAM surgiram recentemente como uma amina polifuncional de características únicas na preparação das membranas de poliamida. .

III.5 Dendrímeros PAMAM

Dendrímero vem da palavra grega DENDRON que significa ramos (galhos). São moléculas hiper-ramificadas, de tamanhos nanoscópicos, sintetizadas às camadas, a partir de um núcleo polifuncionalizado (geralmente 3 a 4 funções), através de reações repetitivas que dobram ou triplicam a funcionalidade da superfície da molécula. O resultado são moléculas que tendem à geometria esférica, quando o núcleo é compacto, e possuem espaços vazios de tamanhos regulares no seu interior, o que lhes confere características únicas.

Essas moléculas foram sintetizadas pela primeira vez em 1986 por Donald Tomalia a partir de um núcleo de amônia (NH_3) e a repetição de uma seqüência de reações entre etilenodiamina e acrilato de metila. Tomalia denominou este dendrímero de PAMAM (poli(amidoamine)). Na Figura 3 é descrita a síntese de um dendrímero PAMAM a partir de um núcleo de etileno diamina. (TOMALIA et al, 1986)

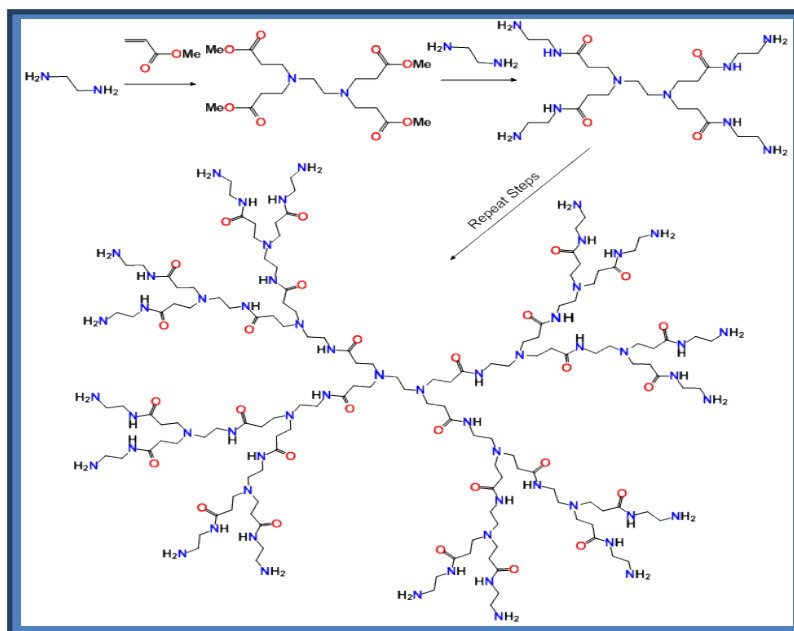


Figura3 Síntese do dendrímero PAMAM G3 a partir de um núcleo de etileno diamina. (CAMINADE et al, 2006)

Cada camada definida pelo conjunto das duas reações com os reagentes acrilato de metila e etileno diamina na síntese do dendrímero PAMAM foi denominada de geração. Cada nova camada sintetizada torna-se uma nova geração, neste caso, com o dobro de sítios ativos ou grupamentos da superfície, em comparação a geração antecessora (Fig.4).

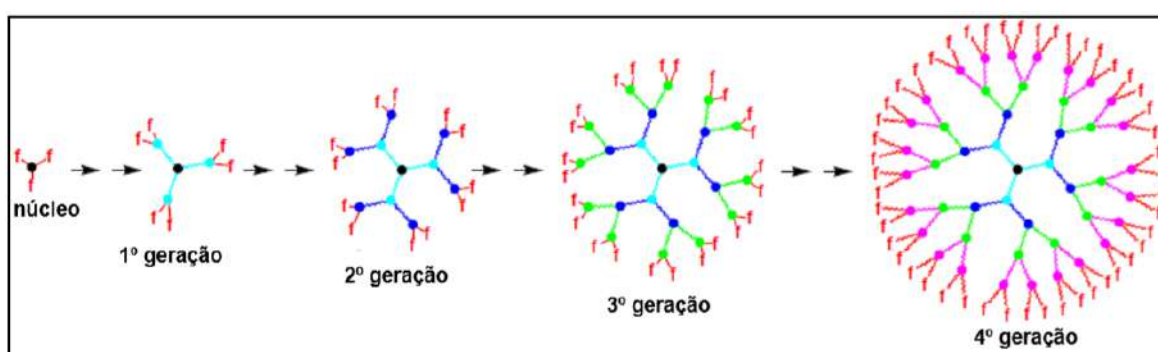


Figura4 Representação das gerações crescentes de um dendrímero. (CAMINADE et al, 2006)

Caso a síntese seja interrompida na reação com o acrilato de metila, tem-se as meias gerações (gerações 0,5, 1,5 etc.), que são dendrímeros comercializados com grupamentos ácido carboxílico na superfície, obtidos após a hidrólise do éster metílico.

Dendrímeros PAMAM foram preparados até a geração 11, não sendo possível a progressão a partir desta geração devido a impedimento estérico na superfície. Os dados de peso molecular e funcionalidade das gerações do dendrímeros PAMAM encontram-se na Tabela 1.

Tabela1 Dendrímeros PAMAM de gerações 0,5 à 10.

GERAÇÃO Nº	MOL g/L	GRUPAMENTOS NA SUPERFÍCIE		DIÂMETRO MÉDIO (Å)
		ÁCIDOS CARBOXILICOS	AMINAS PRIMÁRIAS	
0.5	1.269	8		
1.0	1.429		8	22
1.5	2.935	16		
2.0	3.256		16	29
2.5	6.011	32		
3.0	6.909		32	36
3.5	12.419	64		
4.0	14.215		64	40
4.5	26.258	128		
5.0	28.826		128	53
5.5	50.865	256		
6.0	58.048		256	67
7.0	116.493		512	81
8.0	233.383		1024	97
9.0	467.162		2048	
10.0	934.720		4096	135

Pela forma como são sintetizados, os dendrímeros tendem à forma esférica quando o núcleo é compacto e, em consequência, apresentam 3 regiões distintas: núcleo, interior e superfície (Fig. 5).

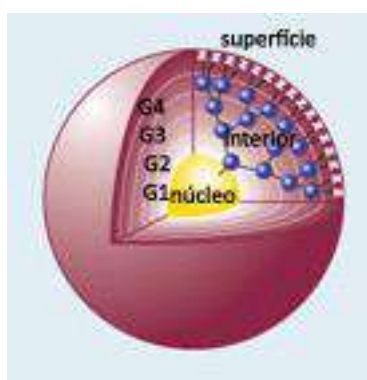


Figura5 Representação das 3 regiões distintas de um dendrímero: o núcleo, o interior e a superfície.

<https://www.the-scientist.com/feature/the-ups-and-downs-of-nanobiotech-49644>

O dendrímero PAMAM possui no seu interior amidas e aminas terciárias e a superfície é formada por aminas primárias, o que permite que moléculas possam ser ligadas covalentemente à superfície, sem que o interior seja alterado.

De todos os dendrímeros existentes, o PAMAM é o mais amplamente estudado e caracterizado, e a atenção incide sobre as suas propriedades biomédicas. (TOMALIA; FRECHET, 2002; TOMALIA, 2004).

As características únicas dos dendrímeros PAMAM logo a princípio o indicaram como potencial monômero para a produção de membranas: o fato de se tratar de uma macromolécula obtida monodispersa e com vazios no seu interior de tamanhos regulares, sugeria a possibilidade de formação de filmes altamente organizados e com porosidade controlada, e os diferentes tamanhos dos dendrímeros poderiam modular a porosidade destas membranas. As aminas primárias da superfície, altamente reativas em oposição à pequena reatividade dos grupamento do seu interior, permitiam que as reações se passassem apenas na superfície, preservando os espaços vazios internos, e a polifuncionalidade da superfície, era uma facilidade para posteriores modificações das superfícies das membranas preparadas.

O primeiro trabalho publicado utilizando dendrímeros PAMAM em reações interfaciais para produção de membranas de nanofiltração foi o de LIANCHAO e col., em 2006 (Fig. 6). No mesmo ano o grupo da professora Vanessa Rodrigues-Furtado apresentou um trabalho na V Reunião da SBPMat/Florianópolis, denominado "PAMAM Dendrimer Membranes". Linchao descrevia uma membrana preparada com PAMAM G0 (mol 1429, 4 aminas primárias) e cloreto de trimesoíla, e a professora Vanessa havia optado por trabalhar com PAMAM G3 (mol 6909, 32 aminas na superfície) e cloreto de sebacoíla. (WEISSMÜLLER et al, 2006)

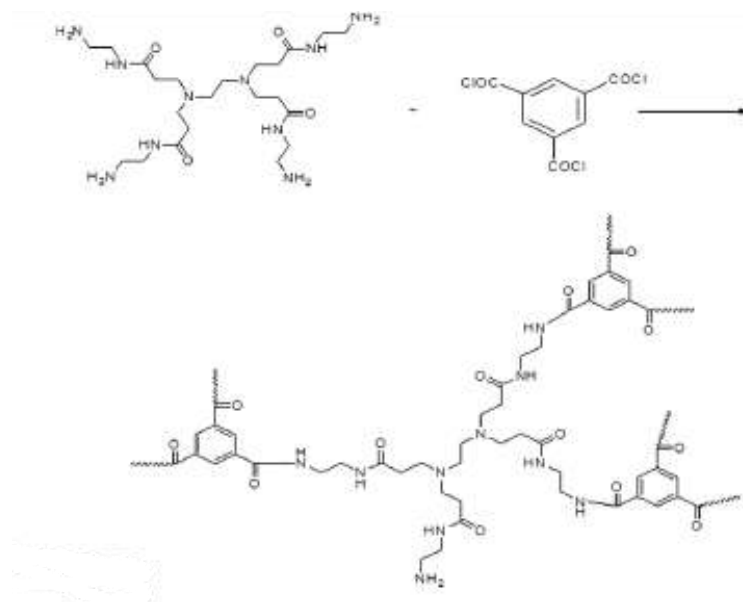


Figura6 Reação de PAMAM G0 e cloreto de trimesoíla. (XU et al, 2012)

Desde então, são poucos os trabalhos encontrados na literatura que descrevem membranas preparadas pela reação interfacial de dendrímico PAMAM com cloreto de trimesoíla. Apenas 3 destes trabalhos tratam de membranas preparadas com PAMAM/cloreto de trimesoíla apenas, e os valores de rejeição de $MgSO_4$ relatados nestes trabalhos, bem como no trabalho de Linchao, são menores do que 90%. (XU et al, 2012; MANSOURPANA; JAFARI, 2015; SUM; AHMAD; OOI, 2018).

Os baixos valores de rejeição foram atribuídos aos espaços vazios no interior dos dendrímicos. Com o objetivo de preenchimento destes vazios e obtenção de membranas mais compactas, alguns autores adicionaram piperazina ou SiO_2 à solução de dendrímico usada na preparação da poliamida, nestes casos, o dendrímico PAMAM de geração 1 (4 aminas primárias). (SUM et al, 2018; JIN et al, 2012)

TANG e col. (2016) foram os únicos pesquisadores que utilizaram dendrímicos PAMAM de gerações maiores, G4 e G5, a cujas soluções foram adicionados piperazina e SiO_2 . Não foram, entretanto, alcançados altos valores de rejeição de sais inorgânicos em todos estes trabalhos, a exceção da membrana preparada com solução de piperazina à qual foi adicionado PAMAM G1 em diferentes proporções, cuja rejeição de $MgSO_4$ chegou à 99%. (SUM; AHMAD; OOI, 2014)

As membranas desenvolvidas no nosso laboratório a partir de PAMAM G3 e G4 e cloreto de sebacoíla também não apresentavam bom desempenho, por este motivo foi adicionada de uma etapa de cross-linking com glutaraldeído após a preparação da pele de cloreto de sebacoíla/PAMAM G4. (RODRIGUES-FURTADO, 2007)

A escolha do cloreto de ácido alifático, o cloreto de sebacoíla, recaíra sobre dados da literatura que citavam estruturas aromáticas como corresponsáveis pelos efeitos de incrustação (fouling) recorrentes em membranas de poliamida, mas como os valores de rejeição para os sais inorgânicos permaneceram relativamente baixos ($MgSO_4$ 88-90%), mesmo após o cross-linking com o glutaraldeído, foi iniciado o estudo em paralelo de membranas preparadas com PAMAM G4 e cloreto de trimesoíla, mantendo o tratamento posterior com glutaraldeído.(MONTEIRO et al, 2013)

IV MATERIAIS E MÉTODOS

IV. 1 Materiais

O dendrímero PAMAM de geração 4 foi adquirido da Dendritech Inc. (Midland MI 48642), o cloreto de trimesoíla, da Sigma-Aldrich, a membrana de polietersulfona (poro 0,22 μm , diâmetro 10 cm), da Merck Millipore. Os solventes metanol, hexano, os reagentes glicerol, alginato de sódio, óxido de magnésio e cloreto de magnésio foram adquiridos da Vetec Química, a albumina de ovo, da Liotécnica, os carboidratos D-arabinose, meso-eritritol, lactose, sacarose e glucose, da Sigma-Aldrich Chemical Company. Inc., o sulfato de magnésio da Proquímios e o sulfato de sódio da Caledon. A solução aquosa de glutaraldeído 40% foi doação da Alfa Rio Química Ltda.

IV. 2 Métodos

IV.2.1 Preparação das membranas de poliamida CTM/PG4XGLUT

O procedimento experimental usado na preparação das membranas foi definido em trabalho realizado anteriormente, testando-se as variáveis: concentração de PAMAM, proporção molar dos reagentes (cloreto de trimesoíla:PAMAM G4), tempo de reação e tempo de cross-linking com glutaraldeído. O procedimento escolhido foi o que resultou na membrana que apresentou os melhores resultados de rejeição dos sais inorgânicos MgSO_4 e NaCl , e das substâncias orgânicas testadas (carboidratos). (MONTEIRO et al, 2013).

A sigla CTM/PG4XGLUT foi usada para identificar as membranas de poliamida preparadas através da reação do dendrímero PAMAM G4 e cloreto de trimesoíla e posterior cross-linking da poliamida com glutaraldeído, onde CTM (cloreto de trimesoíla), PG4 (PAMAM G4), X (cross-linking) e GLUT (glutaraldeído). Como foram preparadas triplicatas, foram denominadas CTM/PG4XGLUT 1, CTM/PG4XGLUT 2 e CTM/PG4XGLUT 3

IV.2.1.1 Preparação da solução aquosa de PAMAM

Um volume definido da solução metanólica de PAMAM contendo 1,3 g de PAMAM G4 foi transferido para um balão de fundo redondo e o metanol foi totalmente destilado a pressão reduzida, a temperatura ambiente.

O dendrímero PAMAM G4 foi solubilizado com água destilada e a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, juntamente com trietilamina (TEA) na proporção molar TEA:PAMAM 32, e 4 mg de lauril sulfato de sódio, e o balão foi então avolumado. As soluções de PAMAM preparadas foram filtradas com filtro de membrana microporosa para retirar particulados que poderiam interferir na integridade da membrana.

IV.2.1.2 Preparação da solução de cloreto de trimesoíla

O volume definido de cloreto de trimesoíla (proporção molar CTM:PAMAM G4 21) foi transferido para um balão volumétrico 25 mL e o balão foi avolumado com hexano.

IV.2.1.3 Preparação da pele de poliamida

Uma membrana suporte de polietersulfona foi colocada na solução aquosa de PAMAM durante 1 hora. Após este período, a membrana foi fixada no artefato da Figura 7, e o excesso da solução presente na sua superfície foi evaporado durante 4 minutos por rotação.

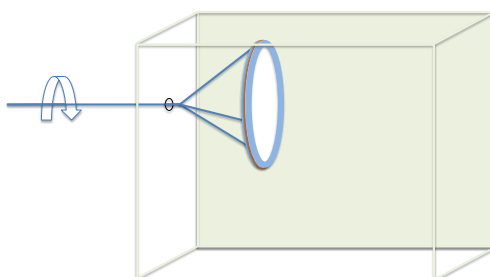


Figura7 Artefato usado para evaporação da solução de PAMAM da superfície da membrana suporte.

A membrana foi, então, colocada sobre a borda de um copo de diâmetro 2 cm menor do que o diâmetro da membrana e as bordas da membrana foram dobradas para baixo (Fig. 8a). A duração total destas duas etapas (secagem e dobra) foi de 5 minutos.

A solução de cloreto de trimesoíla em hexano recém preparada foi transferida para uma placa de Petri e a membrana foi colocada para boiar por 1 minuto nesta solução, quando, então, se passa a reação de formação da poliamida (Fig. 8b).

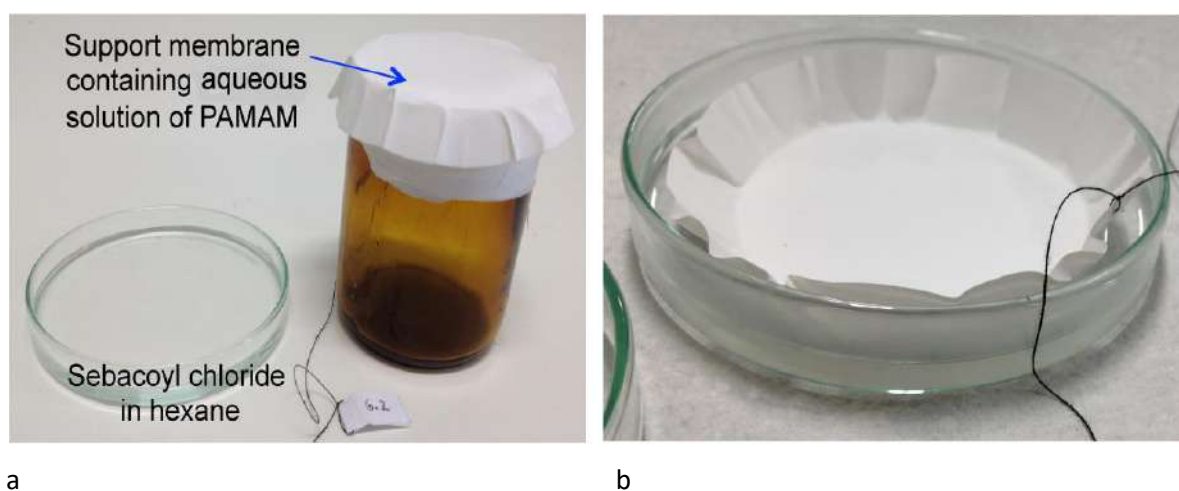


Figura 8 Fotos das etapas de (a) preparação das membrana contendo a solução de PAMAM e (b) reação com cloreto de sebacoíla.

Após a reação com o cloreto de trimesoíla, a membrana foi aquecida a 60°C, por 5 minutos, em uma estufa. Ao final, a membrana foi exaustivamente lavada com hexano, metanol e água, seguindo o procedimento descrito na Tabela 2.

Tabela 2 Descrição da metodologia de lavagem das membranas após a preparação da pele de poliamida.

REAGENTE	TEMPO DE CONTATO COM O SOLVENTE	OBJETIVO
hexano	10	Retirar o cloreto de trimesoíla que não reagiu
hexano	10	
metanol	10	Retirar o PAMAM que não reagiu
água	15	
água	15	hidrolisar os grupos do cloreto
água	30	de ácido que não reagiram
metanol	15	

IV.2.1.4 Cross-linking com glutaraldeído

Após lavagem e secagem ao ar, a membrana foi colocada em uma solução 1:1 (v:v) de metanol:solução de glutaraldeído (solução aquosa 40%), onde permaneceu por 4 dias. Após este período, foi exaustivamente lavada com água e metanol seguindo o procedimento descrito na Tabela 3 e, a seguir, cortada em círculos de 5 cm de diâmetro e estocada em água, à 5°C até o momento de uso.

Tabela 3 Metodologia de lavagem da membrana após a reação de cross-linking com glutaraldeído.

SOLVENTE	TEMPO DE LAVAGEM (min)
metanol	5
metanol	15
água	15
água	30
água	30

IV.2.2 Espectrometria de refletância total atenuada no infravermelho (ATR FTIR)

As análises por ATR FTIR foram realizadas em um Espectrofotômetro da Shimadzu mod. IR Affinity-1 e acessório de refletância atenuada horizontal (Modelo MIRacle A) com prisma de ZnSe, do Departamento de Química Inorgânica/IQ/UFRJ.

IV.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens dos filmes foram adquiridas ao ar com um microscópio de força atômica JPK INSTRUMENT (JPK INSTRUMENT, Alemanha), usando um cantilever com uma constante de mola de 7,4 N/m e uma frequência de ressonância de 160 kHz, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/Poli/UFRJ. Todas as imagens foram adquiridas no modo de batida (AC) com uma resolução de 512 × 512 pixels e uma taxa de varredura de 1 Hz.

IV.2.4 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas de amostras das membranas preparadas por revestimento de ouro, utilizando um revestidor por aspersão DENTON VACUUM (DENTON, USA, Inc.), do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/Poli/UFRJ. As amostras foram examinadas usando um TESCANVEGA 3 (TESCAN, EUA) operado a 20 kV, acoplado a um detector de elétrons secundários de alto vácuo.

IV.2.5 Experimento de permeação

Nos experimentos de permeação foi utilizada a “Stirredcell” (HP 4750), uma célula de filtração com agitação, com 300 mL de capacidade e área de membrana ativa de 14,6 cm², adquirida da Sterlitech (Fig. 9).



Figura9 Foto da Stirred cell HP4750 (Sterlitech) utilizada nos experimentos de permeação das membranas.

A membrana de poliamida preparada foi colocada sobre um disco de aço poroso (Fig. 9a) de 5 cm de diâmetro e o disco foi acoplado à parte inferior da Stirredcell (Fig. 9b) com a membrana voltada para dentro da célula e sobre um “O ring” de borracha (Fig. 9c), usado para a vedação do sistema.

O disco de fechamento da célula (Fig. 9d) foi acoplado à célula, fixado por dois semicírculos de aço (Fig. 9e) unidos por dois parafusos e a vedação feita com o aperto destes parafusos.

Uma vez vedado o fundo da célula, o agitador (Fig. 9f) foi acoplado dentro da célula com a ajuda de um gancho (Fig. 9g). Após adição da água (ou da solução a ser permeada), a parte superior da célula foi fechada com o disco contendo o acesso para o gás de pressão (Fig. 9h) eo mesmo sistema de vedação usado na parte inferior (Fig. 9i).

A Stirredcell foi colocada sobre uma placa de agitação (Fig. 10a) e fixada a um suporte com o auxílio de uma garra. A pressão na célula foi feita utilizando um cilindro de nitrogênio (Fig. 10b), acoplado a um manômetro (Fig. 10c) para controle da pressão. As conexões do cilindro com o manômetro foram feitas com tubos de aço de 1/8", e do manômetro com a célula, com tubos de aço de 1/4".

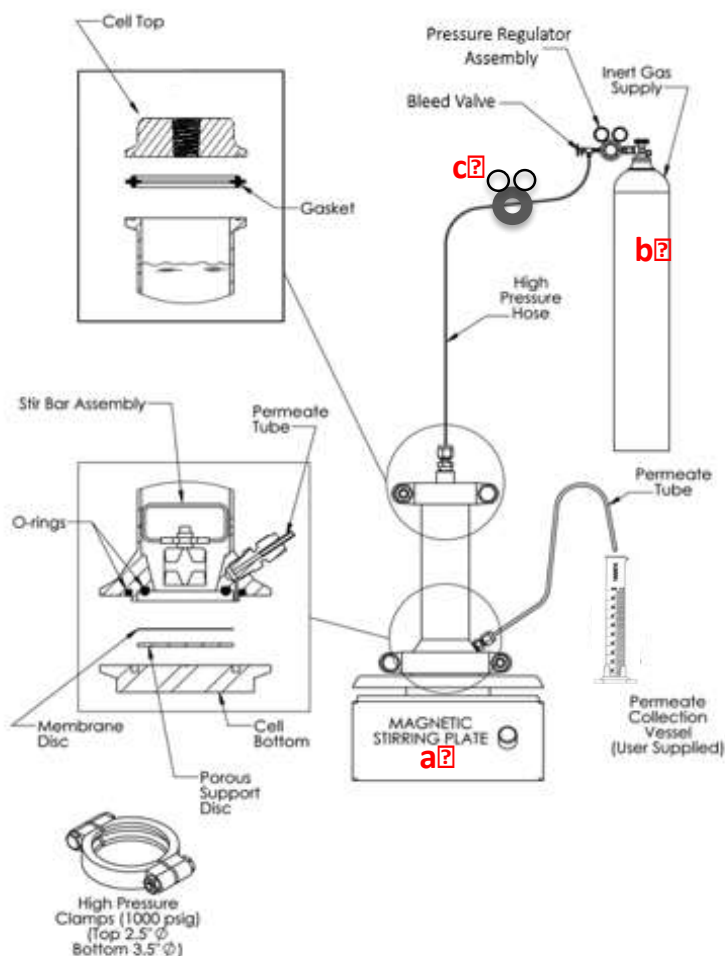


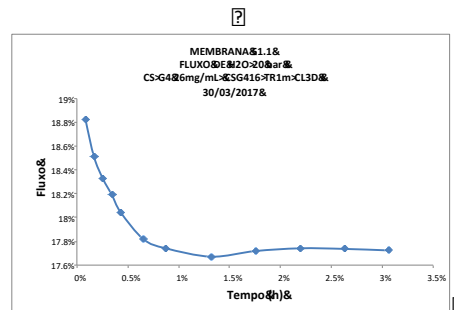
Figura10 Esquema do sistema utilizado nos experimentos de permeação contendo: (a) Stirred cell, (b) placa de agitação, (c) cilindro de nitrogênio e (d) manômetro.

(<https://www.sterlitech.com/hp4750-stirred-cell-up-to-1000-psig-hp4750.html>)

Uma vez ajustada a agitação em 400 rpm e a pressão desejada, foi iniciada a permeação. O permeado foi recolhido em uma proveta de 10 mL. O tempo de permeação foi marcado por um cronômetro, e a cada 2 mL coletados era anotado em uma planilha do Excel (Fig.11a) programada para cálculo do fluxo e da permeabilidade, e para a construção concomitante do gráfico de fluxo x tempo de permeação, o que permitia o acompanhamento do comportamento da membrana durante o experimento. (Fig. 11b).

VOLUME (ml)	VOLUME (L)	AREA (m ²)	P (BAR)	PERMEABILIDADE (L/h.m ² .bar)	FLUXO (L/h.m ²)	Horas	min	seg	Horas F
2	0.002	0.001288	20	0.941087898	18.82176	4	57		0.0825
4	0.004	0.001288	20	0.925506972	18.51014	10	4		0.167778
6	0.006	0.001288	20	0.916403625	18.32807	15	15		0.254167
8	0.008	0.001288	20	0.909692777	18.19386	20	29		0.341389
10	0.01	0.001288	20	0.902204989	18.0441	25	49		0.430278
15	0.015	0.001288	20	0.890893877	17.81788	39	13		0.653611
20	0.02	0.001288	20	0.88702985	17.7406	52	31		0.875278
30	0.03	0.001288	20	0.883571461	17.67143	1	19	5	1.318056
40	0.04	0.001288	20	0.885905248	17.7181	1	45	10	1.752778
50	0.05	0.001288	20	0.887086155	17.74172	2	11	17	2.188056
60	0.06	0.001288	20	0.886842218	17.73684	2	37	35	2.626389
70	0.07	0.001288	20	0.886186131	17.72372	3	3	59	3.066389

a)



b)

?

Figura11 (a) Planilha do Excel) usada para calcular o fluxo e a permeabilidade a cada fração de volume de permeado recolhida, com a notação do tempo do recolhimento e (b) curva de fluxo x tempo de permeação construída concomitantemente.

Anteriormente à realização dos experimentos de permeação de soluções, foi feita a permeação com água até estabilização da membrana, durante aproximadamente três horas.

IV.2.5.1 Metodologia usada na coleta de amostra de permeado para análise

A metodologia usada na coleta de amostra das amostras do permeado para análise é descrita a seguir: os primeiros 10 mL do permeado foram recolhidos separadamente e, a seguir, os próximos 5 mL foram recolhidos e usados para a determinação da rejeição.

Foram reservados também para análise, amostras da solução original de alimentação da Stirredcell e da solução que permaneceu na célula após o experimento, mas apenas a solução da célula e a solução permeada foram usadas para cálculo da rejeição.

OBS: Nos primeiros experimentos de permeação realizados na Stirredcell as amostras para análise eram coletadas após estabilização da membrana, o que ocorria quase sempre após 3 horas de permeação, tornando o tempo dos experimentos inviável. A nova metodologia de coleta de amostra para determinação de rejeição do material foi definida após verificar-se que os valores de rejeição não apresentavam alterações significativas após 10 minutos de permeação.

IV.2.6 Validação do método de preparação das membranas

A validação do método de preparação das membranas foi feita, através da determinação da rejeição de soluções 500 ppm de MgSO₄ e NaCl nas membranas CTM/PG4XGLUT 1, 2 e 3.

IV.2.7 Análise das amostras obtidas nos experimentos de permeação de sais inorgânicos

Os permeados e as soluções que permaneceram na célula após os experimentos de permeação de sais inorgânicos foram analisadas por condutivimetria em um Condutivímetro MS Tecnopon, mod. mCA 150. Todas as análises foram feitas em triplicata.

O cálculo da rejeição foi feito utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{Rejeição \%} = 100 \times (1 - C_{\text{perm}}/C_{\text{cel}})$$

C_{perm} condutividade da solução permeada

C_{cel} condutividade da solução que permaneceu na célula após experimento

IV.2.8 Determinação do peso molecular de corte das membranas CTM/PG4XGLUT

Para determinação da faixa de corte das membranas de poliamida CTM/PG4XGLUT, foram feitos experimentos de permeação de soluções 2000 ppm de dissacarídeos monossacarídeos de massas moleculares decrescentes: lactose, sacarose, glicose, alfa-D-arabinose, meso-eritritol, e, na ausência de uma triose, foi utilizado o glicerol. Os experimentos foram realizados em triplicata, na pressão de 20 bar.

O cálculo da rejeição foi feito utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{Rejeição} = 100 \times (1 - C_{\text{perm}}/C_{\text{cel}})$$

C_{perm} concentração da solução permeada

C_{cel} concentração da solução que permaneceu na célula após experimento

IV.2.8.1 Análise das soluções de carboidratos obtidas nos experimentos de permeação

A determinação das concentrações das soluções de carboidratos foi feita por HPLC em um aparelho da Agilent (Agilent technologies 1200 series) do laboratório LABIM 7, do departamento de Bioquímica, IQ/UFRJ.

Foi utilizada uma coluna Aminex HPX87H para análise de carboidratos, 300 X 7,8 mm com partículas de 9 µm, 8% de crosslink e faixa de pH1-3.

As condições de análise são descritas abaixo:

- Fase móvel: água MiliQ/5mM de ácido sulfúrico.
- Fluxo da fase móvel: 0,6 ml/min
- Volume de injeção: 20 µL,
- Temperatura de análise: 45°C.

Foram injetadas no cromatógrafo, juntamente com as amostras de carboidratos, soluções de concentrações conhecidas dos carboidratos correspondentes, para a construção das curvas de calibração.

IV. 2.8.2 Preparação das soluções de carboidrato para as curvas de calibração

Cada uma das soluções dos padrões foi preparada pesando-se a massa do carboidrato em balança analítica e diluindo no volume desejado. Todas as soluções (amostras e padrões) foram filtradas com membrana microporosa para o frasco da análise por HPLC.

IV.2.9 Determinação da interferência da concentração das soluções de sais inorgânicos e carboidratos na rejeição nas membranas CTM/PG4XGLUT

Para estudar o comportamento das membranas CTM/PG4XGLUT em relação à concentração das soluções de sais inorgânicos e carboidratos, foram preparadas soluções nas concentrações 100, 500 e 1000 ppm e 100, 500, 1000, 2000 e 3000 ppm para os sais, MgSO₄ e NaCl, e o carboidrato de corte da membrana (meso-eritritol), respectivamente. Os experimentos de permeação foram realizados em triplicata, na membrana CTM/PG4XGLUT 2, aplicando a pressão de 20 bar.

IV. 2.9.1 Preparação das soluções de sais inorgânicos e de carboidratos para testes de permeação

As soluções de $MgSO_4$ e $NaCl$ e do meso-eritritol foram preparadas pesando a massa dos solutos e diluindo no volume correspondente. As soluções foram filtradas em membranas microporosas.

IV. 2.10 Determinação da interferência da pressão na rejeição dos sais inorgânicos e dos carboidratos

Para analisar o comportamento da membrana em relação à pressão usada no experimentos de permeação de sais inorgânicos e carboidratos, foram usadas soluções de $MgSO_4$ e $NaCl$ (500 ppm) e de meso-eritritol (2000 ppm), e pressões de 10, 15, 20 e 25 bar e 15, 20 e 25 bar para o sais inorgânicos e o meso-eritritol, respectivamente. Os experimentos foram realizados na membrana CTM/PG4XGLUT 2, em triplicata.

IV. 2.11 Determinação da interferência de pH na rejeição dos carboidratos

Para analisar o comportamento da membrana em relação ao pH das soluções de sais inorgânicos e de carboidrato, foram feitos experimentos de permeação em triplicata na membrana CTM/PG4XGLUT 2, utilizando soluções de concentração 500 ppm de $MgSO_4$ e $NaCl$, e 2000 ppm de meso-eritritol, nos pHs 4, pH 7 e pH 9. Os experimentos foram realizados em triplicata, na pressão de 20 bar.

IV.2.11.1 Preparação das soluções 500 ppm dos sais $MgSO_4$ e $MgCl_2$ em pH 4, 7 e 9

4,267g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e 2,000 g de $MgSO_4$ foram dissolvidos em H_2O destilada e avolumados para 100mL em balões volumétricos. Três alíquotas de 25,00mL de cada uma destas soluções foram diluídas a aproximadamente 800mL em bécheres de 1000 mL.

Par preparar cada uma das soluções, o bécher contendo a solução anteriormente preparada e o eletrodo do medidor de pH previamente calibrado, foi disposto sobre uma placa de agitação e o pH foi ajustado para 4, 7 e 9 em cada uma destas soluções, pela adição de $HClO,001 N$ (pH 4 e 7) e solução saturada de MgO (pH9). As soluções foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL e avolumadas.

IV.2.11.2 Preparação das soluções 500 ppm dos sais NaCl e Na₂SO₄ em pH 4, 7 e 9

As soluções de NaCl e Na₂SO₄ foram preparadas pelo mesmo procedimento do item anterior e ajustadas em pH 4 e 7 pela adição de soluções 0,001 N de HCl e H₂SO₄, respectivamente, e em pH 9 pela adição de solução 0,001 N de NaOH.

IV.2.12 Experimentos para determinação de "fouling"

A propriedade anti-incrustação da membrana foi avaliada utilizando soluções de albumina e alginato de sódio na concentração de 500 ppm segundo procedimento descrito por YAN & CHEN (2016). Um experimento típico foi o seguinte: primeiramente foi feito um experimento de permeação com água MilliQ por 3 horas e o fluxo foi anotado. A seguir foi feita a permeação da solução 500 ppm de albumina ou alginato durante 3 horas. Para verificar se o fluxo de água permanecia o mesmo após os experimentos, ou seja, se houve fouling da membrana, foi novamente feita a permeação de água durante 3 horas. Os experimentos foram realizados na membrana CTM/PG4XGLUT 2, em triplicata, na pressão de 20 bar.

V RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a realização deste trabalho, foram preparadas com sucesso 3 membranas de poliamida de dendrímero PAMAM: CTM/PG4XGTD 1, CTM/PG4XGTD 2 e CTM/PG4XGTD 3.

O esquema da preparação das membranas é apresentado na Figura 12.

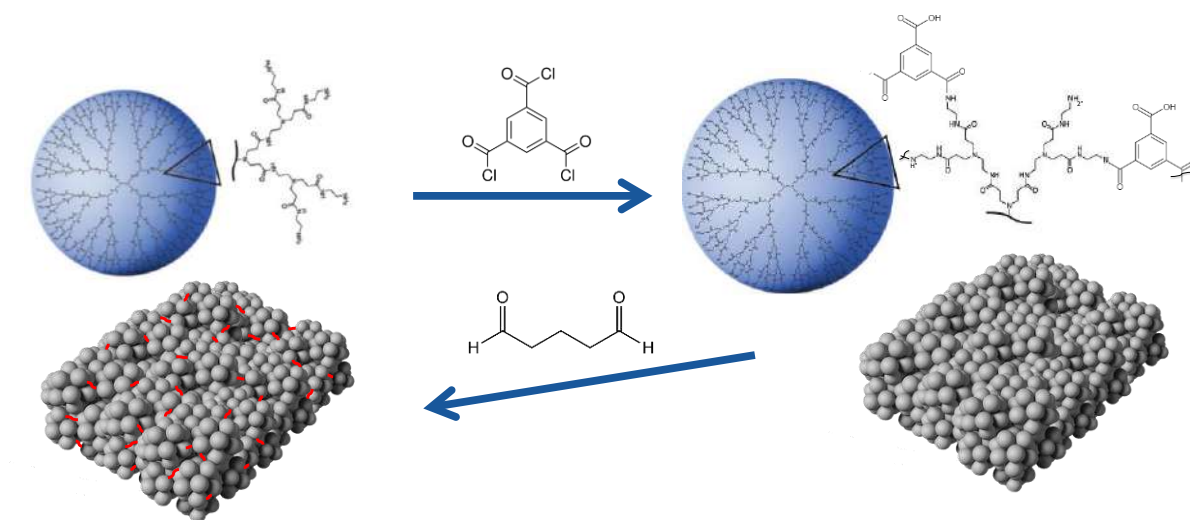


Figura12 Esquema da preparação da membrana de poliamida modificada por cross-linking com glutaraldeído.

Após caracterização por ATR FTIR, AFM e SEM as membranas foram usadas nos experimentos de permeação com os seguintes objetivos: determinação da reprodutibilidade do método de preparação das membranas, determinação da faixa de corte de peso molecular, a avaliação do desempenho com variações de concentração e pH das soluções e com a pressão usada na permeação, e na verificação do efeito de fouling.

V.1 Caracterização das membranas CTM/PG4XGTD

Os espectros de ATR FTIR das membranas de PES (suporte) e CTM/PG4XGTD 2 são apresentados na Figura13. A banda larga observada no intervalo $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ no espectro da membrana CTM/PG4XGLUT é devida ao estiramento de O-H de grupos ácidos carboxílicos, indicando que há a presença na membrana destes grupos ácidos, provenientes da hidrólise de grupos cloreto de ácido que não reagiram na etapa de

formação da poliamida, e foram posteriormente hidrolisados na etapa de lavagem das membranas. É ainda observada uma banda na região característica de estiramento de $C=O$ de amidas, em 1635 cm^{-1} .

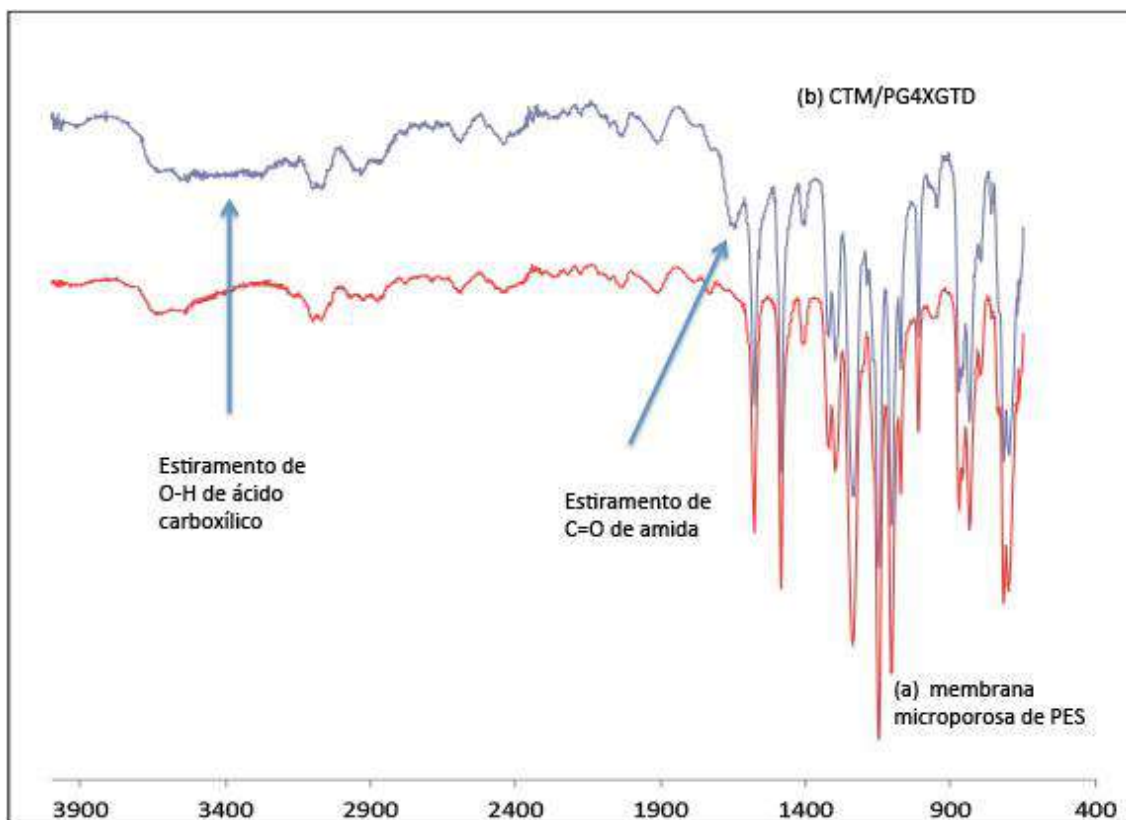


Figura13 Espectros de AT FTIR das membranas (a) microporosa de PES e (b) CTM/PG4XGTD 2.

A imagem topográfica de AFM das membranas (Fig. 14 a) revelou uma superfície com rugosidade média (224,9 nm) para uma área escaneada de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, onde são observadas estruturas globulares de tamanhos regulares formadas por aglomerados dos megâmeros (polímeros de dendrímero) de poliamida. O enrugamento provavelmente se deve à reação posterior de cross-linking do polímero de poliamida com glutaraldeído. A imagem de contraste de fase mostrou o alto grau de organização e homogeneidade do filme (Fig. 14b).

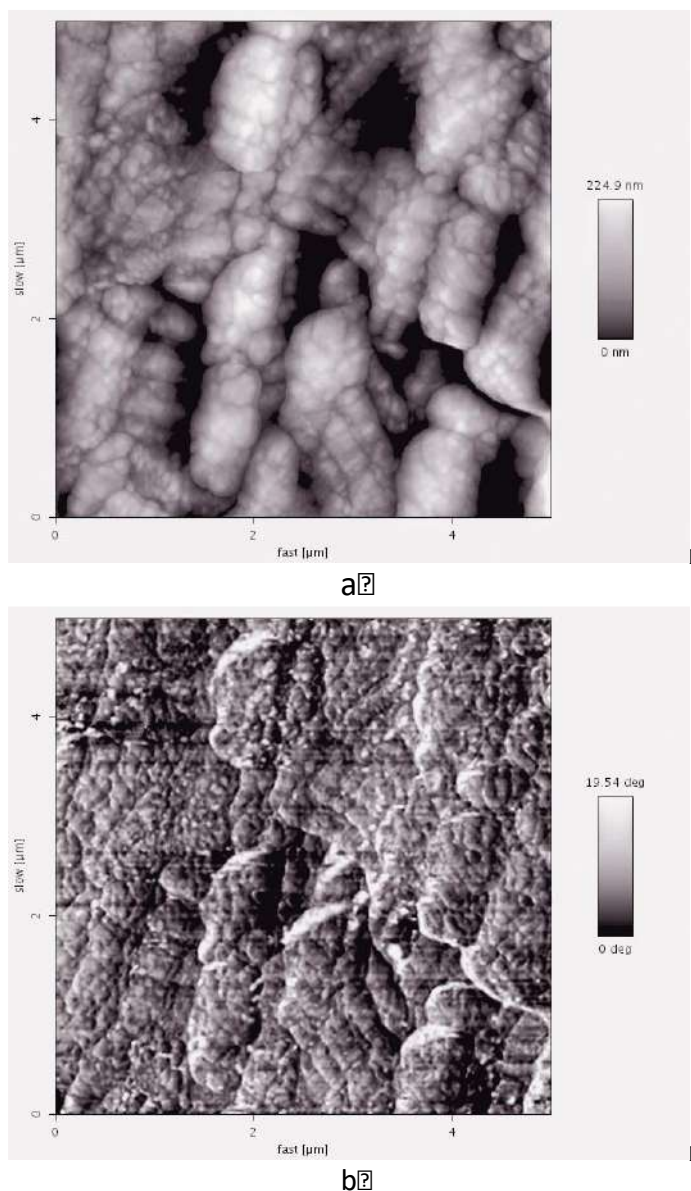


Figura14 Imagens de AFM da membrana CTM/PG4XGTD 2: (a) topografia e (b) contraste de fase.

O dendrímero PAMAM possui uma geometria esférica,(Fig. 15a,b) com 64 aminas primárias na sua superfície e, portanto, pode reagir em todas as direções com o cloreto de trimesoíla, com probabilidade estatística de gerar um megâmero (polímero de dendrímero) com uma geometria também globular (Fig. 16a,b).

As estruturas globulares observadas na imagem topográfica (Fig. 14 a) são formadas provavelmente pela aglomeração dos megâmeros na reação de formação da poliamida (Fig. 16c,d) .

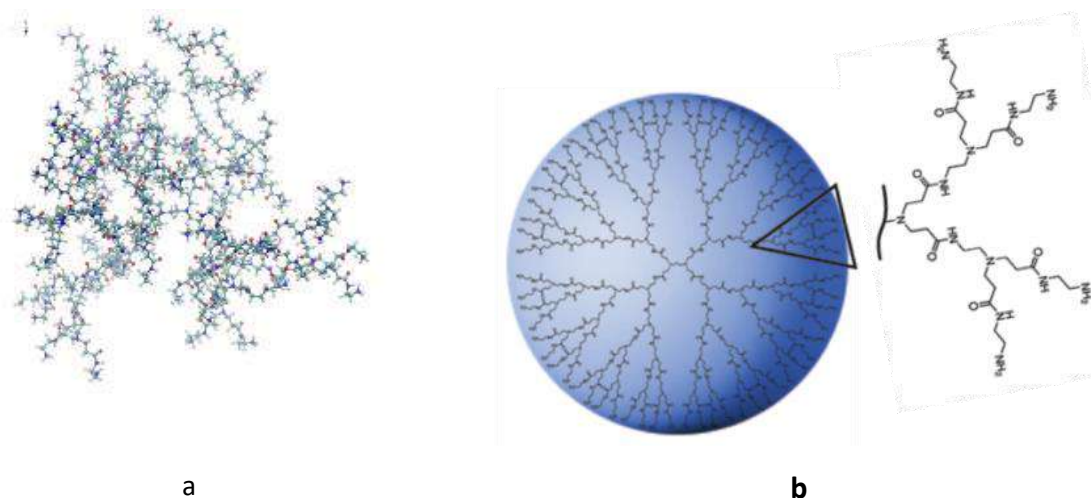


Figura15 Dendrímero PAMAM G4: (a) estrutura tri-dimensional (b) representação gráfica da estrutura. (BELLINI et al, 2015 ; MAGALHÃES et al, 2017)

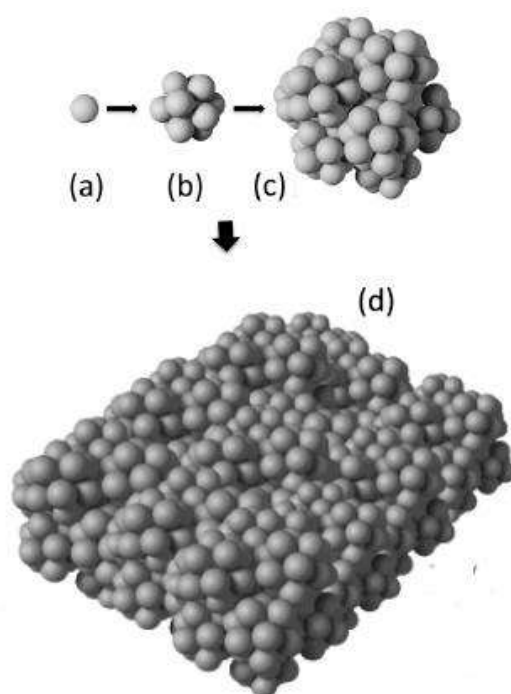


Figura16 Representação gráfica da formação do filme fino de poliamida: (a) dendrímero, (b) megâmero, (c) aglomerado de megâmeros e (d) filme fino. (adaptada de MAGALHÃES et al, 2017)

Comparando as imagens de MEV de magnitudes 1000 e 5000, de cortes transversais e superfícies das membranas suporte de PES (Figs. 17 a,a',c,c') e CTM/PG4XGTD 2 (Figs. 17b,b',d,d') é possível observar a pele fina da poliamida (<math><1\mu\text{m}</math>) formada na superfície da membrana suporte.

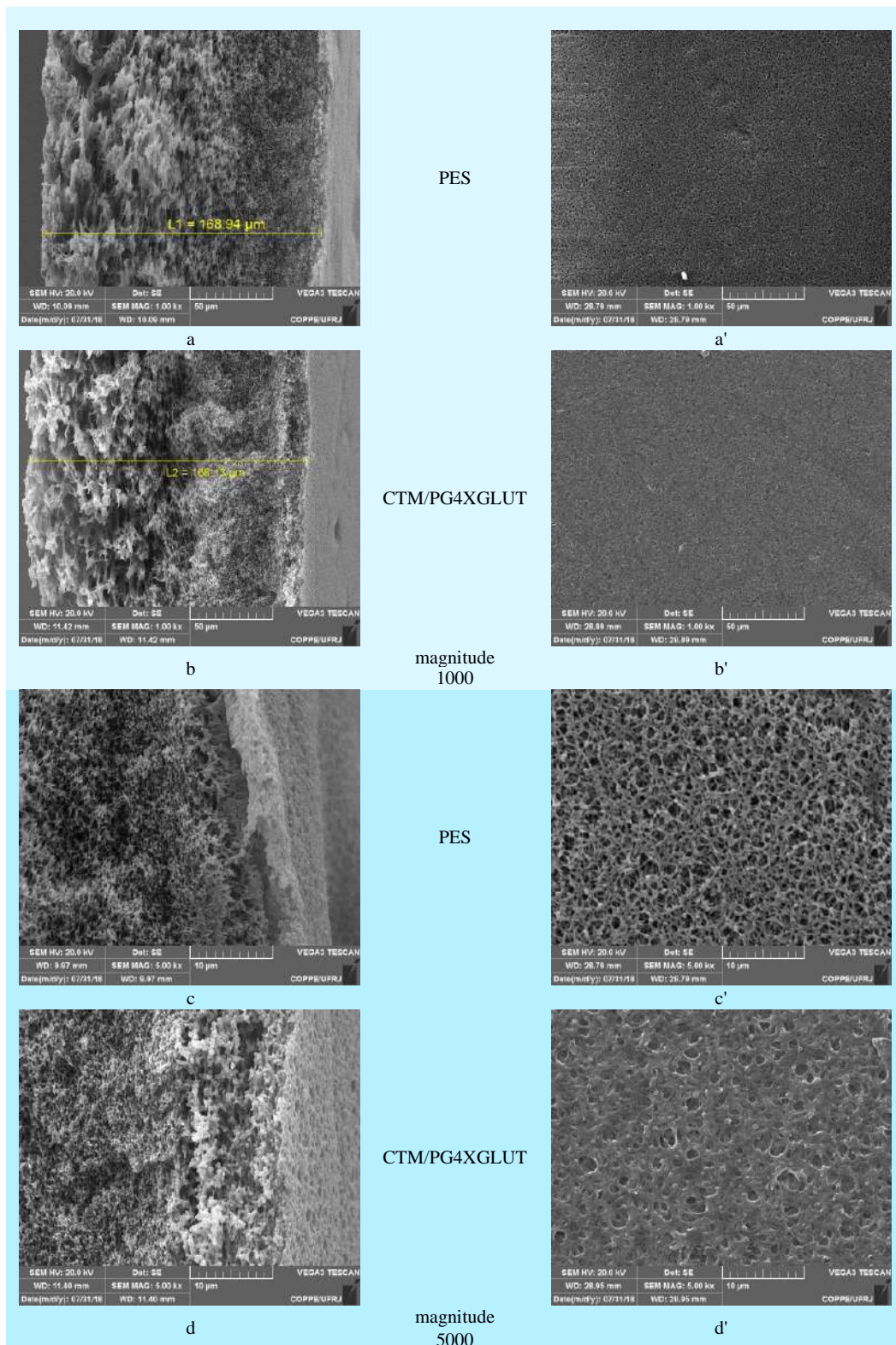


Figura17 Imagens de MEV com magnitudes 1000 e 5000, das superfícies e de cortes transversais das membranas: (a, a', c, c') PES e (b, b', d, d') CTM/PG4XGLUT 2.

V.2 Estabilidade das membranas CTM/PG4XGTD

As membranas CTM/PG4XGTD mostraram, ao longo dos experimentos, estabilidade e resistência a diferentes pressões, concentrações de soluções permeadas e pH ácido e alcalino. A membrana CTM/PG4XGTD 2 foi utilizada em 102 experimentos, com uma duração total de 61 horassem apresentar alteração no seu desempenho. A tabela contendo todos os experimentos realizados, a sua duração e o fluxo da membrana nestes experimentos encontra-se no Anexo 1.

V.3 Variação do fluxo da membrana com o tempo de permeação

Como pode ser observado na curva de fluxo de água x tempo de permeação obtido em experimentos de permeação na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar (Fig. 18), o fluxo é maior no início da permeação, cai muito ao longo da primeira hora de experimento e, a partir de então, apresenta variações desprezíveis.

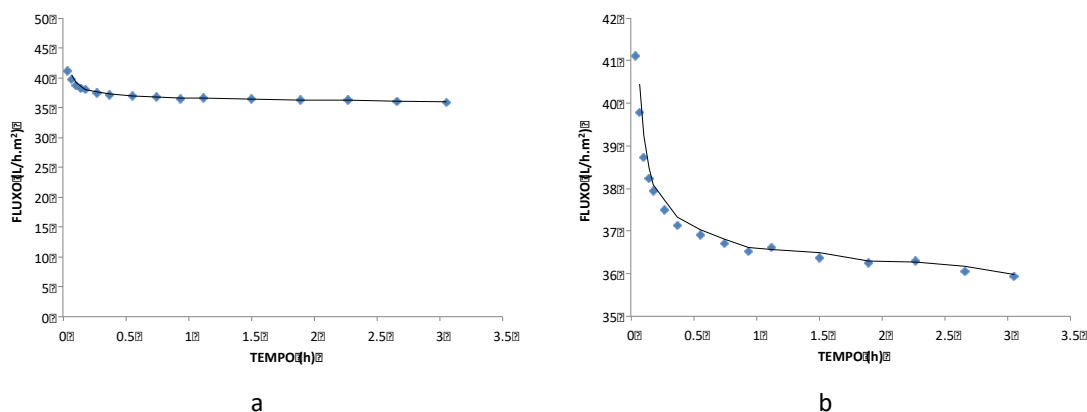


Figura18 Curva de fluxo de água x tempo de permeação na membrana CTM/PG4XGTD.2, na pressão de 20 bar: (a) escala de fluxo, 0-50 L/h.m² e (b) escala de fluxo expandida, 40-50 L/h.m².

Um gráfico construído com os valores de fluxo observados em todos os experimentos realizados (Fig. 19) mostra que o fluxo da membrana estabilizou realmente

após 12 horas de permeação, sendo mantido, a partir de então, um fluxo médio de 43.8 L/m².h.

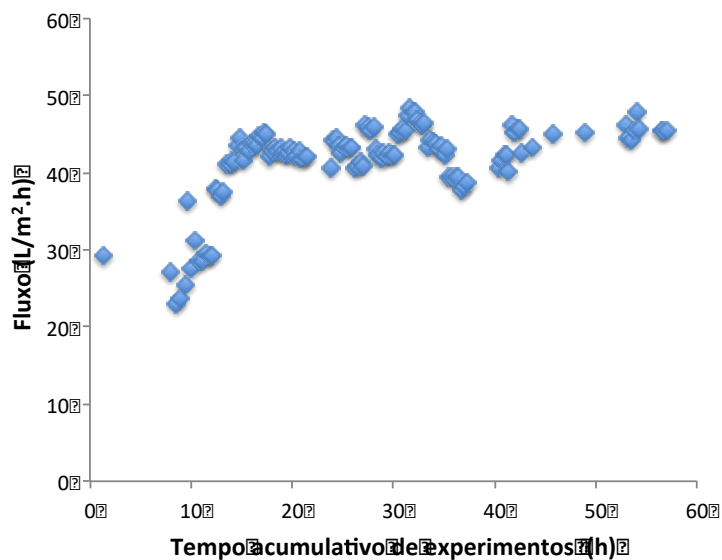


Figura19 Variação do fluxo da membrana com o tempo de experimentos de permeação realizados na pressão de 20 bar.

Todos os resultados apresentados neste trabalho são de experimentos de permeação realizados após as 12 horas de utilização da membrana.

V. 4 Validação do método de preparo das membranas de poliamida

Para a verificação da reprodutibilidade do método de preparo das membranas foram determinadas as rejeições de MgSO₄ em 3 membranas: CTM/PG4XGLU 1, CTM/PG4XGLU 2 e CTM/PG4XGLU 3. Os experimentos foram realizados em triplicata, na pressão de 20 bar.

Os resultados de condutividade das soluções permeadas e das soluções da célula, obtidas na permeação de solução 500 ppm de MgSO₄, encontram-se na Tabela 4 juntamente com os valores de rejeição percentual. Um gráfico comparativo das rejeições nas 3 membranas é apresentado na Figura20.

Tabela 4 Dados de condutivimetria de soluções de permeados e da célula obtidas em 3 experimentos de permeação de solução 500 ppm de $MgSO_4$ nas membranas, CTM/PG4XGTD 1, 2 e 3, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados.

MEMBRANA	EXPERIMENTO	CONDUTIVIDADE (ms/s)			REJEIÇÃO de $MgSO_4$		
		PERMEADO	CÉLULA	%	% MÉDIA	σ	3σ
CTM/PG4XGTD ¹	1	8.3	743.9	98.9	98.2	0.476	1.428
	2	16.0	732.7	97.8			
	3	15.1	734.9	97.9			
CTM/PG4XGTD ²	1	11.3	759.2	98.5	98.5	0.089	0.267
	2	11.6	751.6	98.5			
	3	10.2	765.1	98.7			
CTM/PG4XGTD ³	1	15.7	728.2	97.8	97.9	0.040	0.12
	2	15.0	727.2	97.9			
	3	15.5	726.4	97.9			

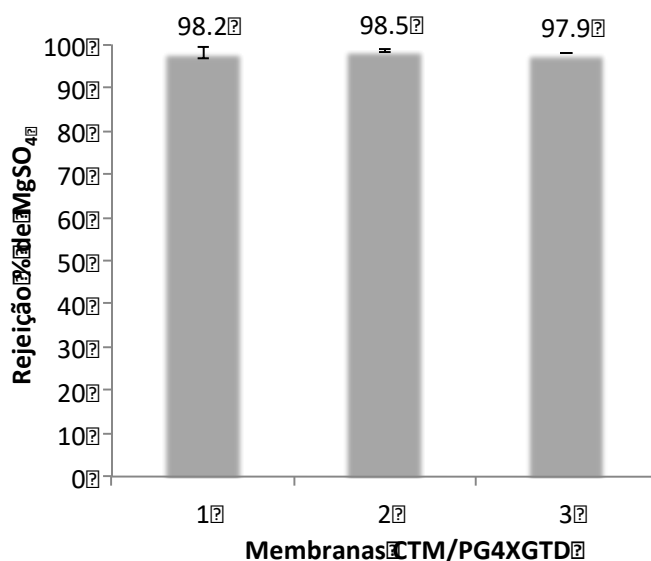


Figura 20 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de soluções 500 ppm de $MgSO_4$ e NaCl nas membranas CTM/PG4XGTD 1, 2 e 3.

Como pode ser observado na Tabela 4 e Figura 20, as 3 membranas, CTM/PG4XGTD 1, CTM/PG4XGTD 2 e CTM/PG4XGTD 3, apresentaram resultados semelhantes para rejeições de $MgSO_4$ (98,2, 98,5 e 97,9%), mostrando a boa reprodutibilidade do desempenho destas membranas, validando, por conseguinte, a metodologia utilizada na preparação das membranas CTM/PG4XGTD.

V.5 Rejeição dos sais inorgânicos $MgSO_4$, Na_2SO_4 e $NaCl$

$MgSO_4$, $NaCl$, Na_2SO_4 são sais inorgânicos usados em experimentos de permeação que visam estudar características de membranas de poliamida. (SUM et al, 2018)

Os dados de condutividade das soluções obtidas nos experimentos de permeação na membrana CTM/PG4XGTD2 e os dados de rejeição destes sais são apresentados na Tabela 5. Um gráfico comparativo das rejeições é apresentado na Figura 21.

Tabela 5 Dados de condutivimetria de soluções de permeados e da célula obtidas em 3 experimentos de permeação de soluções 500 ppm de $MgSO_4$, $NaCl$, Na_2SO_4 na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados.

SOLUÇÃO	EXPERIMENTO	CONDUTIVIDADE (ms/s)			REJEIÇÃO		
		PERMEADO	CÉLULA	%	% MÉDIA	σ	3σ
Na_2SO_4	1	11.5	779.4	98.5	98.5	0.014	0.042
	2	11.8	782.0	98.5			
	3	11.6	784.5	98.5			
$MgSO_4$	1	8.3	743.9	98.9	98.2	0.476	1.428
	2	16.0	732.7	97.8			
	3	15.1	734.9	97.9			
$NaCl$	1	182.9	986.1	81.5	80.8	0.446	1.338
	2	193.4	989.3	80.5			
	3	192.0	988.3	80.6			

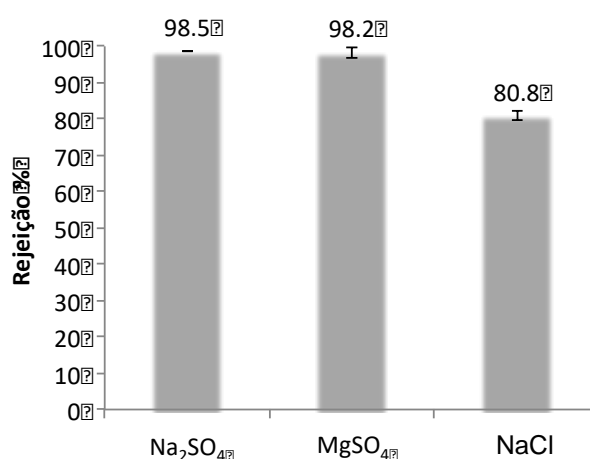


Figura 21 Gráfico comparativo das rejeições dos sais inorgânicos na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar

As rejeições dos sais inorgânicos foi alta e seletiva, e a ordem de seus valores foi $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl}$. A rejeição do ânion bivalente SO_4^{2-} é mais alta do que a do ânion monovalente Cl^- , mostrando que a membrana de poliamida estudada é carregada negativamente.

O cátion multivalente Mg^{2+} tem carga oposta à da membrana e, portanto, interage fortemente com ela, o que reduz a carga negativa da superfície da membrana, resultando em uma rejeição discretamente menor de MgSO_4 (98,2%) do que de Na_2SO_4 , a despeito da interação mais fraca do íon sódio monovalente.

De acordo com o equilíbrio de Donnan, uma membrana de nanofiltração carregada negativamente apresenta maiores valores de rejeição para ânions de alta valência e cátions de baixa valência (Na_2SO_4), do que para ânions de baixa valência e cátions de alta valência (MgCl_2). (XU et al, 2012)

Estes resultados indicam que a rejeição dos sais nesta membrana está relacionada não só com o tamanho do poro da membrana, mas também depende de forma importante da interação eletrostática do soluto com a membrana. (JIN et al, 2012)

V. 6 Faixa de corte de peso molecular das membranas

Para a determinação da faixa de corte de peso molecular das membranas, foram feitos experimentos de permeação utilizando soluções 2000 ppm de carboidratos de pesos moleculares decrescentes. Todos os experimentos de permeação foram realizados em triplicata, na pressão de 20 bar.

A análise das soluções do permeado e da célula obtidas nos experimentos de permeação foi feita por HPLC com detector de índice de refração. As soluções foram analisadas juntamente com soluções de padrões dos carboidratos para construção dos gráficos de calibração.

V. 6.1 Reprodutibilidade das análises no HPLC

A princípio, as análises das soluções dos carboidratos por HPLC eram feitas em triplicata, o que resultava em um tempo muito extenso de análise. Posteriormente verificamos que o detector de índice de refração utilizado era estável e que os resultados de rejeição, calculados a partir das áreas dos picos dos cromatogramas obtidos nas 3 injeções, apresentavam um desvio padrão desprezível, como pode ser observado na Tabela 6 e na Figura 22. Assim sendo, nas demais análises por HPLC foi feita apenas uma injeção de cada amostra das soluções dos carboidratos.

Tabela 6 Dados da análise em triplicata por HPLC de soluções de permeado e da célula, obtidas em 3 experimentos de permeação de uma solução 2000 ppm de lactose, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e da curva de calibração.

EXPERIMENTO DE PERMEACÃO DE LACTOSE	INJEÇÃO	ÁREA DO PICO		CONCENTRAÇÃO*			REJEIÇÃO		
		PERMEADO	CÉLULA	PERMEADO	CÉLULA	%	% MÉDIA	σ	3σ
1	1	3241	664351	12.4	2177.0	99.4	99.4	0.019	0.056
	2	3091	657450	11.9	2154.4	99.4			
	3	2909	658063	11.3	2156.4	99.5			
2	1	3068	660216	11.9	2163.4	99.5	99.4	0.008	0.024
	2	3174	663737	12.2	2174.9	99.4			
	3	3005	656224	11.7	2150.3	99.5			
3	1	3402	667758	13.0	2188.1	99.4	99.4	0.007	0.021
	2	3448	663991	13.1	2175.8	99.4			
	3	3262	651990	12.5	2136.5	99.4			

*Curva de calibração: $y = 290,98x - 1425,4$

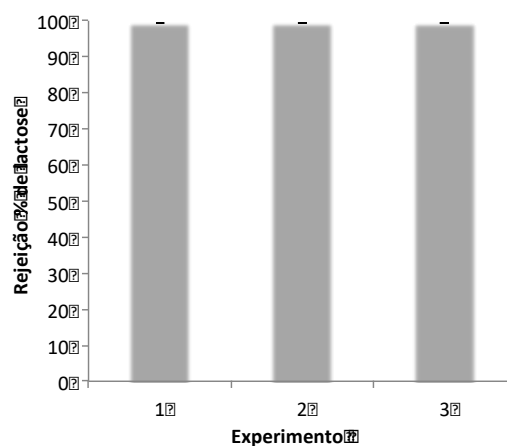


Figura 22 Gráfico contendo os valores de rejeição percentual da lactose obtidos em 3 experimentos de permeação de solução 2000 ppm de lactose, na pressão de 20 bar.

V.6.2 Condições de análise no HPLC

As condições de análise dos carboidratos por HPLC foram ajustadas para que fossem obtidos cromatogramas com o menor tempo possível de duração e com uma boa resolução do pico relativo ao carboidrato que se queria analisar. Foram testadas as seguintes variáveis: volume de amostra (5, 10 e 20 μL) e fluxo da fase móvel (0,6, 1,0 e 2,0 mL/min).

As condições ideais de análise, foram: fase móvel: água MiliQ/5mM de ácido sulfúrico, fluxo da fase móvel (0,6 ml/min), volume de injeção (20 μL) e temperatura de análise (45°C).

V.6.3 Análise das amostras de carboidratos por HPLC

Na Figura 23 são apresentados cromatogramas de soluções de permeado e da célula obtidos na permeação dos 6 carboidratos. Como pode ser observado nos cromatogramas, os picos dos carboidratos encontram-se resolvidos. É interessante notar que, no caso dos cromatogramas dos permeados, embora os picos dos carboidratos sejam pouco intensos devido à grande diluição destas amostras, ainda podem ser observados nos cromatogramas, entretanto, os valores de integração dos picos eram muito baixos. Para verificar a confiabilidade destes valores foram feitas análises em triplicata de 3 amostras de permeados.

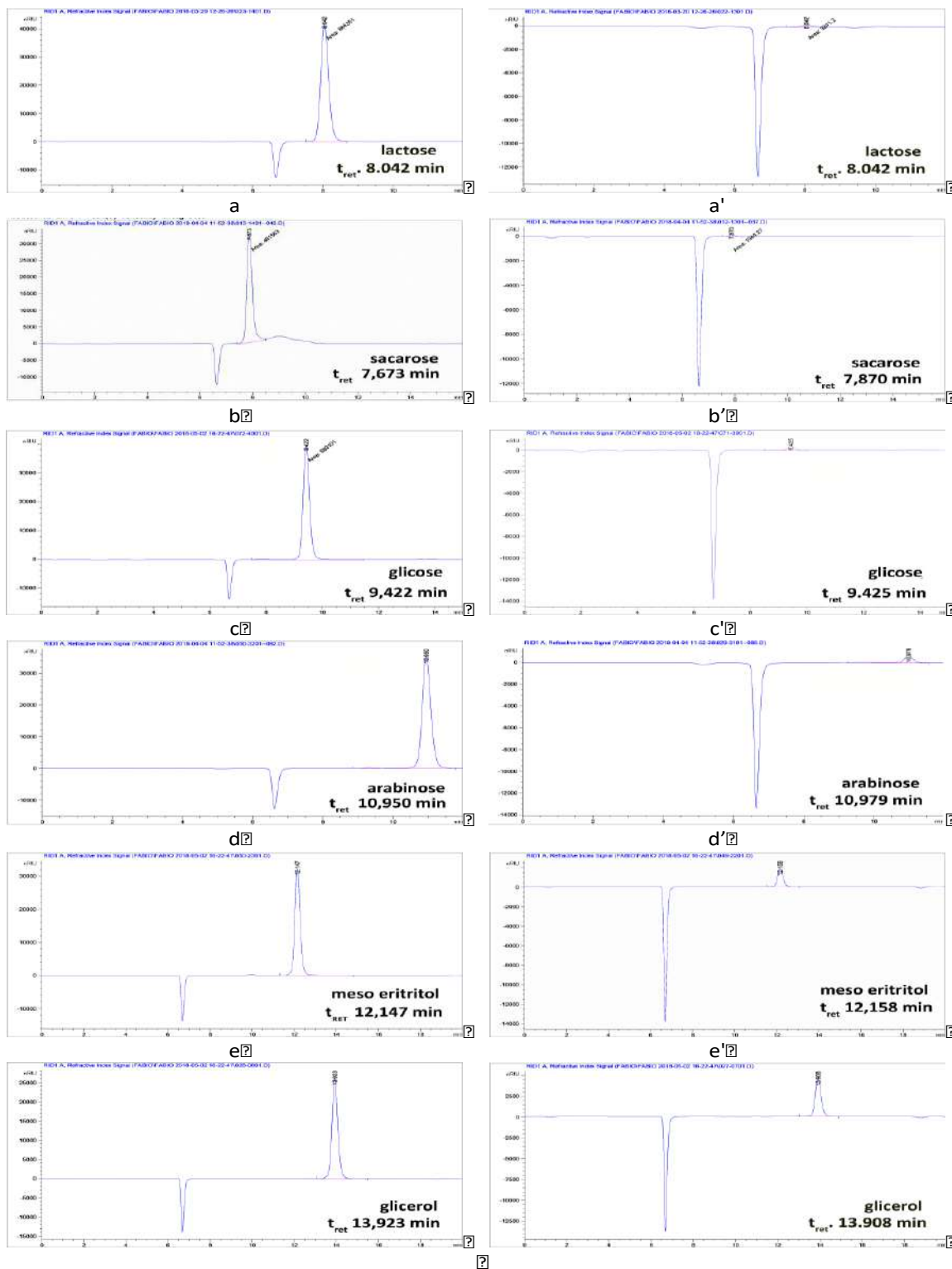


Figura23 Cromatogramas de soluções obtidas nos experimentos de permeação de soluções 2000 ppm de carboidratos: permeado, soluções de (a) lactose, (b) sacarose, (c) D-arabinose, (d) glicose, (e) meso-eritritol, (f) glicerol, e soluções da célula, (a') lactose, (b') sacarose, (c') D-arabinose, (d') glicose, (e') meso-eritritol e (f') glicerol.

A confiabilidade dos resultados do HPLC para as soluções diluídas dos carboidratos pode ser comprovada na Tabela 7, onde são apresentados, os dados das análises em triplicata das amostras de permeados de 3 diferentes experimentos de permeação de uma solução 2000 ppm de D-arabinose. O gráfico comparativo das concentrações de D-arabinose nos 3 experimentos são apresentados na Figura 24.

Tabela 7 Dados de cromatografia e concentração das soluções permeadas obtidas em 3 experimentos de permeação de uma solução 2000 ppm de D-arabinose na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar.

AMOSTRA	EXPERIMENTO	ÁREA DO PICO NO CROMATOGRAMA			CONCENTRAÇÃO DE D-ARABINOSE* (ppm)					
		INJEÇÃO 1	INJEÇÃO 2	INJEÇÃO 3	INJEÇÃO 1	INJEÇÃO 2	INJEÇÃO 3	MÉDIA	σ	3 σ
PERMEADO	1	13043	13047	13781	39.9	39.9	42.5	40.8	1.192	3.577
	2	13516	13727	13455	41.6	42.3	41.3	41.7	0.401	1.203
	3	13427	13277	13913	41.2	40.7	42.9	41.6	0.933	2.800

* Curva de Calibração: $Y = 290,98x + 1425,4$

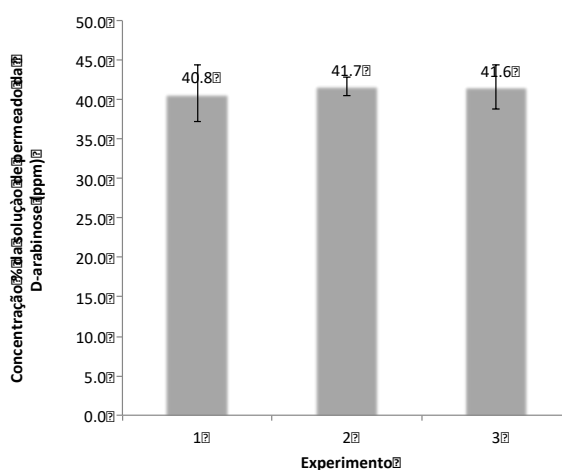


Figura 24 Gráfico comparativo das concentrações de permeados de 3 experimentos de permeação de uma solução 2000 ppm de D-arabinose na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar, obtidas em análises em triplicata em HPLC.

Na análise das soluções de carboidratos por HPLC, as amostras foram injetadas no cromatógrafo juntamente com amostras de padrões dos carboidratos destinadas à construção dos gráficos de calibração.

Os valores das concentrações dos permeados obtidos nos experimentos de permeação dos carboidratos eram apenas 0,5-18% dos valores das concentrações das soluções original e da célula. Como a resposta do detector foi linear nas duas faixas de concentração, foi construída apenas uma curva de calibração com os dados das soluções-padrão.

As soluções-padrão de carboidratos preparadas, os dados da cromatografia por HPLC destas soluções e os gráficos de calibração dos carboidratos construídos com estes dados encontram-se nos Anexos 2, 3 e 4.

V.6.4 Experimentos de permeação dos carboidratos

Uma vez determinadas todas as condições de análise, foram realizados os experimentos de permeação dos carboidratos para determinação da massa de corte das membranas CTM/PG4XGTD. Foi utilizada a membrana CTM/PG4XGLU 2 e soluções 2000 ppm dos carboidratos de pesos moleculares decrescentes: lactose, sacarose, D-arabinose, glicose, meso-eritritol e glicerol. Os experimentos foram realizados na pressão de 20 bar. O gráfico de peso molecular X rejeição percentual é apresentado na Figura 25.

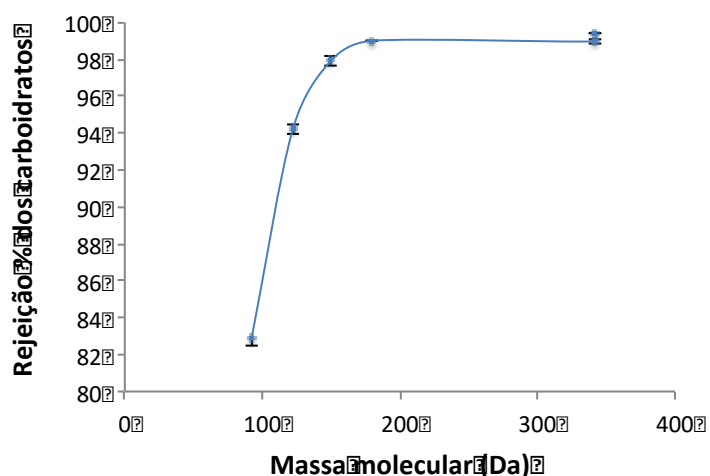


Figura 25 Rejeições percentuais de carboidratos de crescente massas moleculares e do glicerol obtidas em experimentos de permeação na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar.

Os resultados das análises de HPLC das amostras de permeado e da célula, e os valores de rejeição destes carboidratos são apresentados na Tabela 8. Na Tabela 9, são reunidos os valores de rejeição percentual, estruturas e massas moleculares dos carboidratos.

Tabela 8 Dados das análises por HPLC das amostras obtidas nos experimentos de permeação das soluções dos carboidratos nas membranas CTM/PG4XGTD 1, 2 e 3, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e das respectivas curvas de calibração.

CARBOIDRATO	AMOSTRA	EXPERIMENTO	ÁREA DO PICO			ÁREA MÉDIA	CONCENTRAÇÃO		REJEIÇÃO		
			INJEÇÃO 1	INJEÇÃO 2	INJEÇÃO 3	X	Y	%	% MÉDIA	σ	3σ
LACTOSE ¹	DA CÉLULA	1	664351	657450	658063	659955	2162.6				
		2	660216	663737	656224	660059	2162.9				
		3	667758	663991	651990	661246	2166.8				
	PERMEADO	1	3241	3091	2909	3080	11.9	99.4			
		2	3068	3174	3005	3082	11.9	99.4	99.4	0	0
		3	3402	3448	3263	3371	12.9	99.4			
SACAROSE ²	DA CÉLULA	1	481563	484445	499337	488448	2248.3				
		2	485786	492396	494007	490730	2258.8				
		3	489767	490459	503946	494724	2277				
	PERMEADO	1	1944	1793	2013	1917	22.9	99.0			
		2	2184	2021	2222	2142	23.9	98.9	99.0	0.047	0.141
		3	2024	2083	2107	2071	23.6	99.0			
GLICOSE ³	DA CÉLULA*	1	654101				2115.6				
		2	653587				2119.4				
		3	654159				2114				
	PERMEADO*	1	6226				40.8	99.0			
		2	6146				41.7	99.0	99.0	0	0
		3	6258				41.6	99.0			
D-ARABINOSE ¹	DA CÉLULA	1	616790	618186	616123	617033	2115.6				
		2	621162	617039	616224	618142	2119.4				
		3	619626	614218	615809	616551	2114				
	PERMEADO	1	13043	13047	13781	13290	40.8	97.8			
		2	13516	13727	13455	13566	41.7	98.0	98.0	0.094	0.283
		3	13427	13277	13913	13539	41.6	98.0			
MESO-ERITRITOL ⁴	DA CÉLULA*	1	576432				2099.3				
		2	574624				2092.7				
		3	581822				2119				
	PERMEADO*	1	32989				120.3	94.3			
		2	34122				124.4	94.1	94.2	0.082	0.245
		3	33717				122.9	94.2			
GLICEROL ⁵	DA CÉLULA	1	513929	512854	511922	512902	2113				
		2	515525	513900	511964	513796	2116.7				
		3	516747	517052	514120	515973	2125.7				
	PERMEADO	1	88419	89297	89383	89033	360	83.0			
		2	90126	91247	90006	90460	365.9	82.7	82.9	0.125	0.374
		3	89842	90083	89902	89942	363.7	82.9			

*Foi feita 1 injeção apenas

¹ Curva de calibração $Y=290,98x+1425,4$

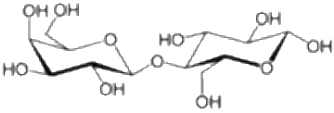
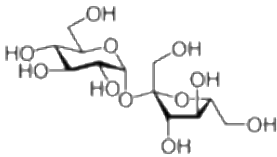
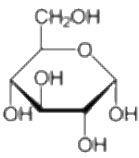
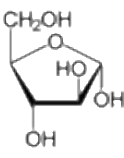
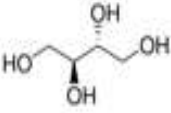
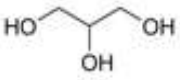
² Curva de calibração $Y=218,62-3084,2$

³ Curva de calibração $Y=316,8x+124,63$

⁴ Curva de calibração $Y=274,6x-43,34$

⁵ Curva de calibração $Y=241,79x+1992,3$

Tabela9 Estrutura, massa molecular e rejeição dos carboidratos

Carboidrato	Estrutura	Massa molecular (g/mol)	Rejeição%
Lactose		342.3	99,4
Sacarose		342.3	99,0
Glicose		180,2	99,0
D-arabinose		150.1	98,0
Meso-eritritol		122,1	94,2
Glicerol		92.1	82,9

Os valores de rejeição dos carboidratos foram altos, entre 98,0 e 99,4%, para carboidratos com massas moleculares acima de 150 Da. O meso-eritritol, com massa molecular 122,1 Da, apresentou uma rejeição um pouco menor, 94,2 %, e o glicerol, com massa molecular 92,1 Da, foi rejeitado em 82,9 %.

Considerando os resultados obtidos, podemos afirmar que a faixa de corte de peso molecular das membranas CTM/PG4XGTD é de 122 Da, o que as caracteriza como membranas de nanofiltração.

V.7 Interferência das variáveis pressão, concentração e pH da solução permeada, no desempenho das membranas CTM/PG4XGTD

Para verificar possíveis variações no desempenho das membranas de poliamida com variações da pressão de permeação, concentração e pH da solução permeada, foram feitos experimentos de permeação utilizando a membrana CTM/PG4XGTD 2, soluções de sais inorgânicos ($MgSO_4$ e $NaCl$) e de meso-eritritol.

A escolha do meso-eritritol recaiu sobre o fato deste ser o carboidrato de corte de peso molecular das membranas CTM/PG4XGT, cujo valor de rejeição foi 94,2%, permitindo que pequenas variações em torno destes valores pudessem ser observadas.

V.7.1 Interferência da pressão no desempenho das membranas

Para verificar possíveis variações no comportamento das membranas com a variação da pressão de permeação, foram realizados experimentos de permeação de uma solução 2000 ppm de meso-eritritol e de soluções 500 ppm dos sais $MgSO_4$ e $NaCl$, aplicando as pressões de 15, 20 e 25 bar para carboidratos e 10, 15, 20 e 25 bar para sais inorgânicos. Os dados das análises das amostras de permeado e da célula, bem como as rejeições obtidas a partir destes dados, são apresentados nas Tabelas 10 e 11, e os gráficos comparativos das rejeições nas diferentes pressões, nas Figuras 26 e 27.

Tabela10 Dados das análises por HPLC de amostras obtidas em experimentos de permeação de soluções 2000 ppm de meso-eritritol, na membrana CTM/PG4XGTD 2, nas pressões 15 bar, 20 bar e 25 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e das respectivas curvas de calibração.

MESO-ERITRITOL CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ORIGINAL (ppm)	AMOSTRA	EXPERIMENTO	ÁREA DO PICO (HPLC) x	CONCENTRAÇÃO (ppm) y	REJEIÇÃO			
					%	MÉDIA	σ	3 σ
15*	CÉLULA	único	570885	2103.5		90.0	0	0.000
	PERMEADO	único	57327	210.7				
20**		1	576432	2123.9		94.2	0.082	0.245
	CÉLULA	2	574624	2117.3				
		3	581822	2143.8				
		1	32989	121	94.3			
	PERMEADO	2	34122	125.2	94.1			
		3	33717	123.7	94.2			
25*		1	576432	2123.9		91.6	0.411	1.233
	CÉLULA	2	574624	2117.3				
		3	581822	2143.8				
		1	45470	167	92.1			
	PERMEADO	2	48091	176.6	91.7			
		3	51657	189.8	91.1			

*Curva de calibração: $y = 271,32x - 163,64$

**Curva de calibração: $y = 274,6x - 143,34$

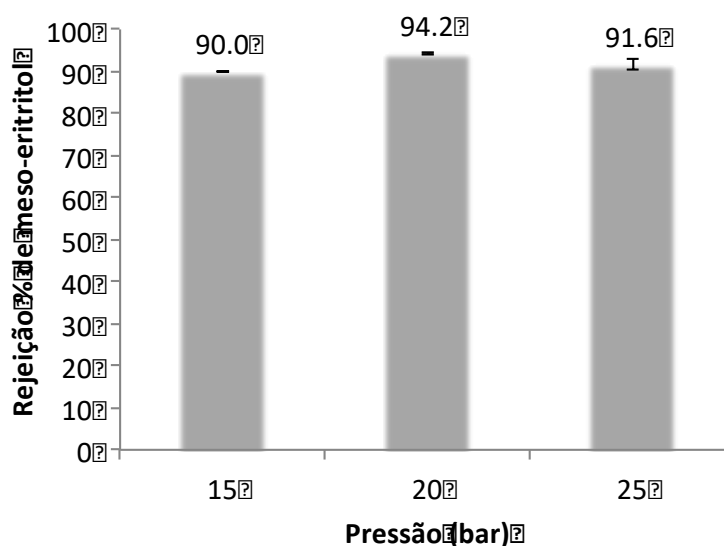


Figura25 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de uma solução 2000 ppm de meso-eritritol na membrana CTM/PG4XGTD 2, nas pressões 15, 20 e 25 bar.

Tabela11 Dados das análises por condutivimetria de amostras obtidas em experimentos de permeação de soluções 500 ppm de MgSO₄ e NaCl, na membrana CTM/PG4XGTD 1, nas pressões 10, 15, 20 e 25 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados.

SAL	PRESSÃO		CONDUTIVIDADE (µm/s)			REJEIÇÃO (%)		
	(bar)	EXPERIMENTO	PERMEADO	CÉLULA	%	%MÉDIA	σ	3σ
MgSO ₄	10	1	13.0	731.7	98.2	98.2	0.045	0.134
		2	13.7	734.3	98.1			
		3	12.9	730.9	98.2			
	15	1	13.0	730.6	98.2	98.2	0.014	0.042
		2	12.8	730.5	98.2			
		3	12.7	732.1	98.3			
	20	1	8.3	743.9	98.9	98.2	0.482	1.445
		2	16.1	732.0	97.8			
		3	15.1	734.9	97.9			
	25	1	13.0	731.2	98.2	98.0	0.175	0.526
		2	15.4	720.7	97.9			
		3	15.5	720.4	97.8			
NaCl	10	1	261.3	975.5	73.2	73.4	0.518	1.555
		2	248.7	958.4	74.1			
		3	258.0	948.8	72.8			
	15	1	208.8	957.9	78.2	78.1	0.078	0.234
		2	214.0	978.2	78.1			
		3	210.6	957.7	78.0			
	20	1	182.9	986.1	81.4	80.8	0.443	1.330
		2	193.4	989.3	80.5			
		3	192.0	988.3	80.6			
	25	1	204.5	979.0	79.1	79.1	0.763	2.288
		2	194.2	974.2	80.1			
		3	211.5	969.9	78.2			

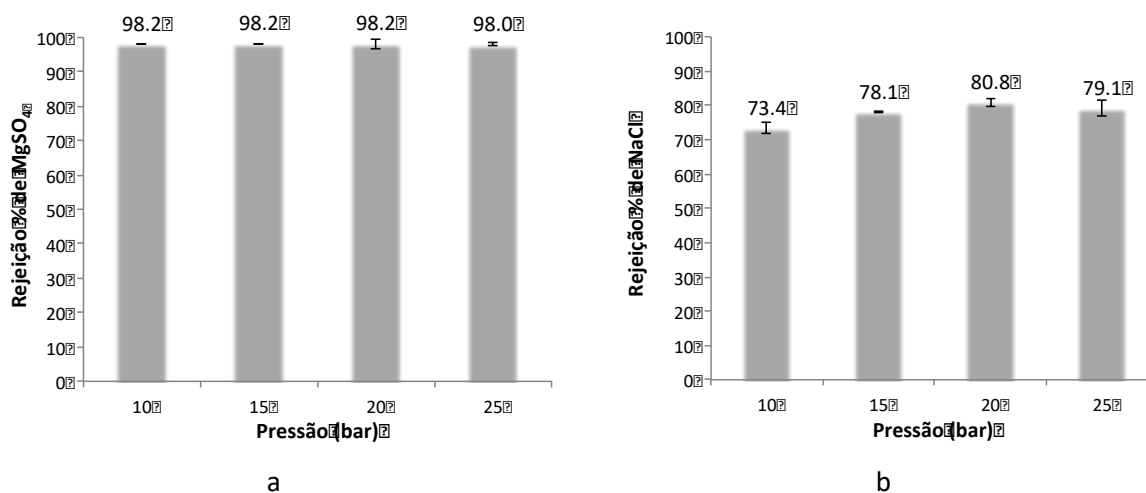


Figura26 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de soluções 500 ppm de (a) MgSO₄ e (b) NaCl na membrana CTM/PG4XGTD1, nas pressões 10, 15, 20 e 25 bar.

Os melhores resultados de rejeição foram obtidos aplicando a pressão de 20 bar, tanto para carboidratos como para os sais inorgânicos, em especial o NaCl, como pode ser

observado nos gráfico das Figuras 26 e 27, confirmando esta pressão como pressão ideal de permeação.

V.7.2 Interferência da variação da concentração da solução permeada no desempenho das membranas CTM/PG4XGTD

Para verificar possíveis variações no comportamento das membranas com a variação da concentração das soluções permeadas, foram utilizadas soluções de meso-eritritol nas concentrações 100, 500, 1000, 2000 e 3000 ppm, e soluções dos sais inorgânicos nas concentrações 100, 500 e 1000 ppm.

Os dados das análises das amostras das soluções de permeado e das soluções da célula obtidas nos experimentos de permeação do meso-eritritol e dos sais inorgânicos são apresentados nas Tabelas 12 e 13, respectivamente. Gráficos comparativos dos valores de rejeição são apresentados nas Figuras 28 e 29.

Os dados de rejeição dos carboidratos (Tab. 12 e Fig. 28) mostraram que a membrana CTM/PG4XGTD 2 apresentou bom desempenho tanto na permeação de uma solução diluída de meso-eritritol (100 ppm) como na permeação de soluções mais concentradas (2000 e 3000 ppm), e os valores de rejeição aumentaram com as concentrações das soluções do carboidrato, ficando em 89.2% para a solução de concentração 100 ppm, e chegando a 94,8% para a solução mais concentrada de 3000 ppm.

A membrana CTM/PG4XGTD 2 também apresentou bom desempenho para as diferentes concentrações das soluções de $MgSO_4$ cuja rejeição aumentou com o aumento da concentração das soluções, de 93,1%, para a solução 100 ppm, a 98,8% para a solução de 1000 ppm. Os valores das rejeições das soluções de NaCl decresceram de 80.8% para 75.7% com o aumento da concentração de 500 para 1000 ppm. Este experimento deverá ser ampliado, para que o resultado obtido possa ser melhor interpretado (Tab. 13 e Fig. 29).

Tabela12 Dados das análises por HPLC de soluções obtidas em experimentos de permeação de soluções de meso-eritritol em diferentes concentrações, na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e das respectivas curvas de calibração.

MESO-ERITRITOL CONCENTRAÇÃO (ppm)	AMOSTRA	EXPERIMENTO	ÁREA DO PICO (HPLC)	CONCENTRAÇÃO (ppm)	REJEIÇÃO%			
					%	MÉDIA	σ	3σ
100*	CÉLULA	1	28625	105				
		2	29175	107				
		3	28637	105				
	PERMEADO	1	3396	12	88.6	89.2	0.896	2.688
		2	2924	10	90.5			
		3	3411	12	88.6			
500*	CÉLULA	1	145607	536				
		2	146005	538				
		3	143619	529				
	PERMEADO	1	13140	48	91.1	91.3	0.170	0.510
		2	12940	47	91.2			
		3	12413	45	91.5			
1000*	CÉLULA	1	288683	1063				
		2	286653	1056				
		3	288584	1063				
	PERMEADO	1	21545	79	92.6	92.5	0.125	0.375
		2	22086	81	92.3			
		3	22025	81	92.4			
2000**	CÉLULA	1	576432	2099				
		2	574624	2093				
		3	581822	2119				
	PERMEADO	1	44862	120	94.3	94.2	0.082	0.246
		2	45066	124	94.1			
		3	44964	123	94.2			
3000*	CÉLULA	1	856892	3158				
		2	857339	3159				
		3	857116	3159				
	PERMEADO	1	44862	165	94.8	94.8	0.000	0.000
		2	45066	166	94.8			
		3	44964	165	94.8			

*Curva de calibração $y = 271,32x - 163,64$

**Curva de calibração $y = 274,6x - 13,34$

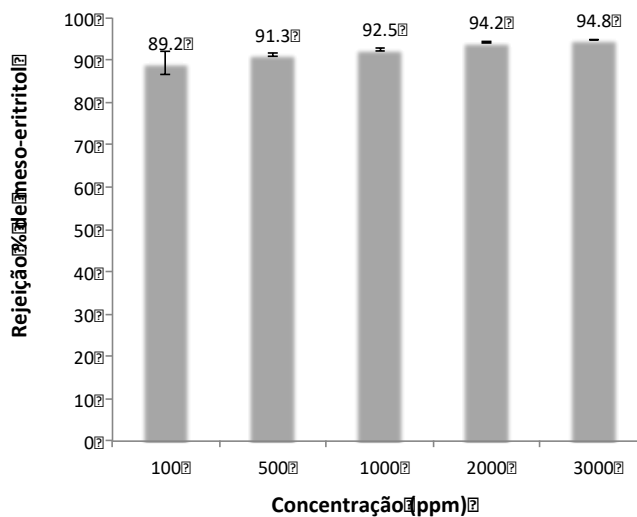


Figura27 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de soluções de diferentes concentrações de meso-eritritol na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar.

Tabela13 Dados de condutividade das amostras obtidas em experimentos de permeação de soluções de $MgSO_4$ nas concentrações de 100, 500 e 1000 ppm, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados.

SOLUÇÃO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	EXPERIMENTO	CONDUTIVIDADE			REJEIÇÃO		
			PERMEADO	CÉLULA	%	%MÉDIA	σ	3σ
MgSO ₄	100	1	15.83	179.70	91.2	93.1	1.324	3.973
		2	11.14	179.07	93.8			
		3	10.46	179.83	94.2			
	500	1	8.27	743.87	98.9	98.2	0.482	1.445
		2	16.06	731.97	97.8			
		3	15.13	734.87	97.9			
	1000	1	16.22	1297.33	98.8	98.8	0.040	0.121
		2	14.74	1279.33	98.8			
		3	15.22	1278.67	98.8			
NaCl	100	1	44.43	203.13	78.13	77.84	0.288	0.863
		2	44.80	203.17	77.95			
		3	46.16	204.67	77.45			
	500	1	182.93	986.07	81.45	80.83	0.443	1.330
		2	193.40	989.33	80.45			
		3	191.97	988.33	80.58			
	1000	1	420.63	1868.33	77.49	75.72	1.517	4.552
		2	450.63	1868.33	75.88			
		3	487.77	1860.33	73.78			

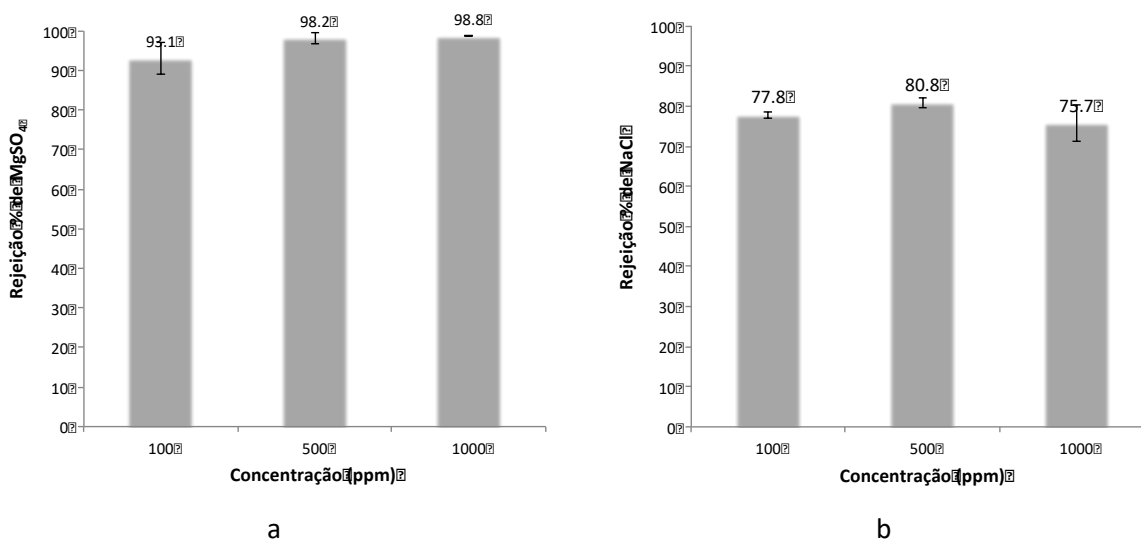


Figura 28 Figuras comparativas das rejeições de soluções de (a) MgSO₄ e (b) NaCl, nas concentrações de 100, 500 e 1000 ppm.

V.7.3 Interferência do pH da solução permeada no desempenho das membranas

Para verificar possíveis variações no comportamento das membranas com a variação do pH da solução a ser permeada, foram utilizadas 3 soluções 2000 ppm de meso-eritritol, cujo pH foi ajustado para valores de 4,0, 7,0 e 9,0. O efeito do pH da solução foi também testado com soluções 500 ppm dos sais inorgânicos MgSO₄ e NaCl, nos mesmo valores de pH.

Os dados das análises das soluções dos permeados e da célula obtidos nos experimentos de permeação do meso-eritritol e dos sais inorgânicos são apresentados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente. Um gráfico comparativo dos valores de rejeição de soluções permeadas nos diferentes valores de pH é apresentado nas Figuras 30 e 31a,b.

O interior do dendrímero é formado por amidas, grupamentos neutros, e aminas terciárias que são protonadas em pH 4. As aminas primárias da superfície encontram-se protonadas em pH 7. A protonação destas aminas reduz a aumenta a repulsão eletrostática

entre um soluto de mesma carga e a membrana, aumentando a rejeição desta substância. (MAITI,2017)

Para o carboidrato meso-eritritol, não foi observada uma alteração significativa da rejeição em pH ácido (Tab. 14 e Fig. 30), uma vez que no caso de carboidratos não há interações eletrostáticas importantes. A não ser pela redução do diâmetro das cavidades do interior do dendrímero, devido à protonação das amins, a expectativa era de manutenção da rejeição, a qual foi confirmada.

Em pH neutro, a rejeição dos sais se deu na ordem $MgSO_4 > Na_2SO_4 > NaCl$, caracterizando a presença de carga negativa na membrana, o que é devido à presença de grupamentos cloreto de ácido carboxílico que não reagiram e hidrolisaram à ácido carboxílico durante a lavagem e estocagem da membrana em água (Tab. 15 e Fig. 31 a,b).

Tabela 14 Dados das análises por HPLC de amostras obtidas em experimentos de permeação de soluções 2000 ppm de meso-eritritol, na membrana CTM/PG4XGTD 2, nos pHs 4,7 e 9, na pressão de 20 bar, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados e da curva de calibração.

MESO-ERITRITOL SOLUÇÃO ORIGINAL pH	AMOSTRA	EXPERIMENTO	ÁREA DO PICO	CONCENTRAÇÃO	REJEIÇÃO			
			(HPLC) X*	(ppm) Y*	%	% MÉDIA	σ	3 σ
4	DA CÉLULA	1	572125	2076.2				
		2	572439	2077.3				
		3	574616	2085.2				
	PERMEADO	1	35138	131.3	93.7	93.9	0.210	0.630
		2	33809	126.5	93.9			
		3	32337	121.1	94.2			
7	DA CÉLULA	1	578780	2099.8				
		2	575566	2088.1				
		3	572397	2076.7				
	PERMEADO	1	36002	134.4	93.6	93.7	0.148	0.443
		2	33820	126.5	93.9			
		3	35183	131.4	93.7			
9	DA CÉLULA	1	288683	1063.4				
		2	286653	1055.9				
		3	288584	1063.0				
	PERMEADO	1	21545	78.8	92.6	92.4	0.125	0.374
		2	22086	80.8	92.3			
		3	22025	80.6	92.4			

* Curva de calibração $Y = 276.17X + 112.8$

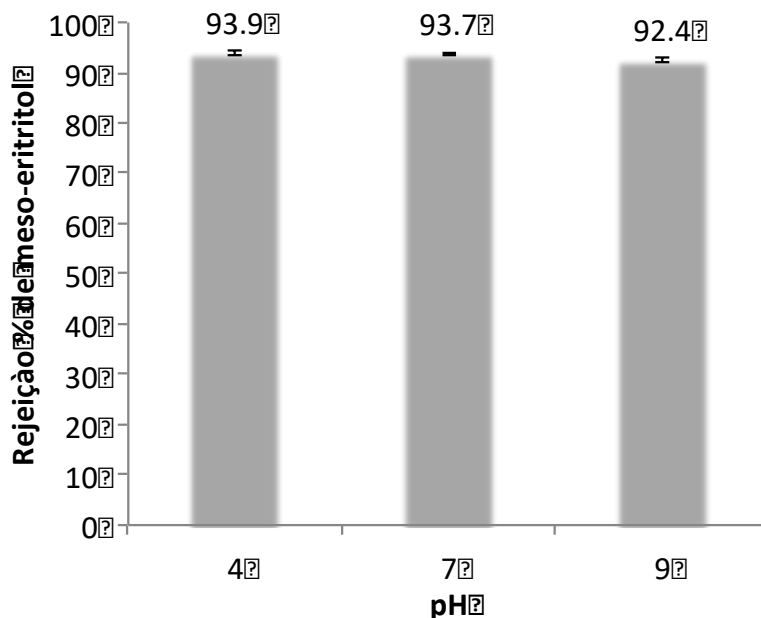


Figura29 Gráfico comparativo das rejeições percentuais de soluções 2000 ppm de meso-eritritol em experimentos de permeação na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar, nos pHs 4,7 e 9.

Tabela15 Dados das análises por condutivimetria das amostras obtidas na permeação de soluções 500 ppm de $MgSO_4$ e $NaCl$ em pH ácido, neutro e alcalino, e rejeições percentuais calculadas a partir destes dados.

SOLUÇÃO ORIGINAL		CONDUTIVIDADE				REJEIÇÃO		
SAL	pH	EXPERIMENTO	PERMEADO	CÉLULA	%	% MÉDIA	σ	3σ
$MgSO_4$	4	1	15.6	756.8	97.9	97.9	0.058	0.173
		2	15.1	758.4	98.0			
		3	16.2	756.1	97.9			
	7	1	11.4	767.8	98.5	98.5	0.816	2.449
		2	11.6	766.1	98.5			
		3	11.0	768.3	98.6			
	9	1	14.7	766.1	98.1	98.1	0.816	2.449
		2	14.0	766.5	98.2			
		3	14.4	760.6	98.1			
$NaCl$	4	1	281.5	993.8	71.7	70.5	0.857	2.571
		2	300.7	992.0	69.7			
		3	297.5	994.4	70.1			
	7	1	155.2	964.8	83.9	84.0	0.216	0.648
		2	153.1	972.0	84.3			
		3	157.8	969.6	83.7			
	9	1	127.5	966.9	86.8	87.3	0.366	1.098
		2	120.2	974.1	87.7			
		3	121.3	971.0	87.5			

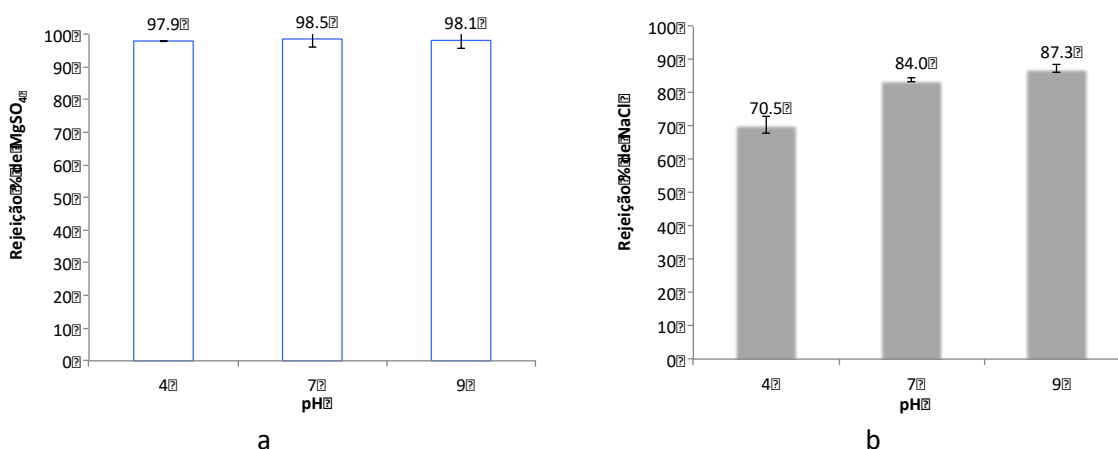


Figura30 Rejeição % de soluções 500 ppm de (a) MgSO₄ e (b) NaCl em pH ácido, neutro e alcalino.

A rejeição do MgSO₄ foi alta (98%) devido à repulsão do íon sulfato divalente e a carga negativa da membrana, e manteve-se praticamente inalterada, independentemente do pH, insensível à pequena variação da carga negativa pela protonação das aminas terciárias das cavidades do dendrímero (Fig. 30a), e provavelmente em função da importância do efeito de exclusão relativo ao tamanho do íon sulfato.

No caso do NaCl, em pH alcalino houve um aumento discreto da rejeição de NaCl de 84% (pH neutro) para 87% (Fig. 30b). A maior rejeição do NaCl se deve ao aumento da carga negativa da membrana em pH alcalino, com consequente aumento na repulsão do íon cloreto.

Em pH ácido (pH4), a rejeição de NaCl, caiu de 84,0%, (pH neutro) para 70,5%(Fig. 30 b). Essa queda pronunciada pode ser explicada pelo fato dos dendrímeros possuírem aminas terciárias fracamente alcalinas no seu interior que foram protonadas no pH da solução (pH4), ocasionando a redução da rejeição dos íons cloro e a rejeição do NaCl observada.

V.8 Verificação do efeito de “fouling” nas membranas CTM/PG4XGLU

Os valores de fluxo de água obtidos nos experimentos de permeação realizados antes e depois de cada experimento de permeação com soluções 500 ppm de albumina e alginato de sódio são apresentados na Tabela 16.

Tabela16 Fluxos de água obtidos em experimentos de permeação na membrana CTM/PG4XGTD 2, na pressão de 20 bar: (a) antes, (b) depois de cada experimento de permeação com soluções 500 ppm de albumina e de alginato de sódio.

SOLUÇÕES (500 ppm)	FLUXO DE ÁGUA (L/m ² .h)	
	a	b
albumina	22,3	22,2
alginato de sódio	22,2	23,8

Os resultados mostraram que não houve redução nos valores de fluxo de água obtidos nos experimentos de permeação realizados antes e depois de 3 horas de permeação das soluções 500 ppm de albumina e de alginato de sódio.

Considerando que estes são os experimentos usados na literatura para verificar a ocorrência de incrustações (fouling) em uma determinada membrana (YAN & CHEN (2016)), podemos concluir que as membranas CTM/PG4XGTD não apresentam tendência para sofrer incrustações, o que as diferencia positivamente das demais membranas de poliamida, e permite a sua reutilização em inúmeros processos de permeação sem que haja alteração do seu desempenho.

IV CONCLUSÃO

As 3 membranas de poliamida preparadas pela reação interfacial de dendrímero PAMAM G4 e cloreto de trimesoíla e modificadas por cross-linking com glutaraldeído, CTM/PG4XGTD 1, 2 e 3 apresentaram fluxo relativamente alto de água, em torno de 40-45 L/m²·h, após estabilização, e um corte de peso molecular de 122 Da, o que as caracteriza como membranas de nanofiltração.

As 3 membranas apresentaram o mesmo desempenho nos experimentos de permeação de carboidratos e sais inorgânicos, validando assim a metodologia de preparação desenvolvida.

A pressão ideal utilizada na permeação foi de 20 bar e a rejeição dos sais inorgânicos ficou na ordem Na₂SO₄>MgSO₄>NaCl, característica de membranas com carga negativa, resultado confirmado pela comprovação, através do espectro de ATR FTIR, existência de grupos ácido carboxílico na membrana.

A rejeição dos carboidratos com peso molecular >150 Da foi alta e a rejeição do meso-eritritol aumentou com a concentração da solução atingindo valores mais altos para concentrações acima de 2000 ppm, na pressão de 20 bar.

Os resultados importantes obtidos neste projeto foram: a alta rejeição dos sais inorgânicos (MgSO₄ 98%) e a seletividade na rejeição destes sais, especialmente em pH ácido (70% para NaCl), o baixo corte de peso molecular (150 Da) e a inexistência de fenômeno de fouling nas membranas CTM/PG4xGLUT.

As membranas mostraram também alta durabilidade e performance estável, uma vez que a membrana CTM/PG4XGTD 2 foi usada em 108 experimentos de permeação, com uma duração de 61 horas, incluindo experimentos em pH ácido e alcalino.

Por todas estas características consideramos as membranas CTM/PG4XGTD, membranas promissoras para utilização em nanofiltrações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELLINI, R. G.; GUIMARÃES, A. P.; PACHECO, M. A.C.; DIAS, D. M.; FURTADO, V. R.; DE ALENCASTRO, R. B.; HORTA, BRUNO, A.C. **Association of the anti-tuberculosis drug rifampicin with a PAMAM dendrimer.** *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, v. 60, p. 34-42, 2015.
- CAMINADE, A.; PADIE, C.; LAURENT, R.; MARAVAL, A.; MAJORAL, J. **Use of dendrimers for DNA microarrays.** *Sensors*, v. 6, n. 8, p. 901-914, 2006.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas. 1ª Edição.** Rio de Janeiro, 2006.
- JIN, L.; SHI, W.; YU, S.; YI, X.; SUN, N.; MA, C.; LIU, Y. **Preparation and characterization of a novel PA-SiO₂ nanofiltration membrane for raw water treatment.** *Desalination*, v. 298, p. 34-41, 2012.
- JIN, L.M., YU, S.L., SHI, W.X.; YI, X.S.; SUN, N.; GE, Y.L.; MA, C. **Synthesis of a novel composite nanofiltration membrane incorporated SiO₂ nanoparticles for oily wastewater desalination.** *Polymer*, v. 53, p. 5295-5303, 2012.
- LIANCHAO, L.; WANG, B.; HUIMIN, T.; TIANLU, C.; JIPING, X. **A novel nanofiltration membrane prepared with PAMAM and TMC by in situ interfacial polymerization on PEK-C ultrafiltration membrane.** *Journal of Membrane Science*, v. 269, p. 84-93, 2006.
- MAGALHÃES, T. M.; GUERRA, R. C.; SAN GIL, R. A. S.; VALENTE, A. P.; SIMÃO, R. A.; SOARES, B. G.; MENDES, T. C.; PYRRHO, A. S.; SOUSA, V. P.; RODRIGUES-FURTADO, V. L. **PAMAM dendrimer hydrogel film-biocompatible material to an efficient dermal delivery of drugs.** *Journal of Nanoparticle Research*, v. 19, p. 277-13, 2017.
- MAITI, P. K. **PAMAM dendrimer: a pH controlled nanosponge.** *Canadian Journal of Chemistry*, v. 95, n. 9, 2017.

MANSOURPANAH, Y., JAFARI, Z. **Efficacy of different generations and concentration of PAMAM-NH₂ on the performance and structure of TFC membranes.** *Reactive and Functional Polymers*, v. 93, p. 178–189, 2015.

MOHAMMAD, A.W.; TEOW, Y.H.; ANG, W.L.; CHUNG, Y.T.; OATLEY-RADCLIFFE, D.L.; HILAL, N. **Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects.** *Nanoescala Res Lett*, v. 9, n. 1, p. 247, 2014.

MONTEIRO, H. S.; CAMBOIN, L.; FERNANDES, M.; ALBERTO CLAUDIO HABERT; RODRIGUES-FURTADO, V. L. **Polyamide Membranes from PAMAM.** *In: Anais do SIMPAM, Simpósio de Processos de Separação com Membranas, Rio de Janeiro, 2013.*

MULDER, M. **Ribonucleoside membrane transport by a new class of synthetic carrier.** *Journal of American Chemical Society*, v. 115, p. 2998–2999, 1991.

RODRIGUES-FURTADO, V.L. **Preparation and characterization of PAMAM dendrimer polyamide composite membrane.** *In: Anais VI Encontro SBPMAT, Natal, Rio Grande do Norte, 2007.*

SANTOS, L. M. C.; NOBREGA, R.; HABERT, A. C. **Desenvolvimento de membranas poliméricas microporosas.** *In: Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo, p. 218–221, 1991.*

SUM, J.Y., AHMAD, A.L.; OOI, B.S. **Synthesis of thin film composite membrane using mixed dendritic poly(amidoamine) and void filling piperazine monomers.** *Journal of Membrane Science*, v. 466, p. 183–191, 2014.

SUM, J.Y.; BEH, J.J.; AHMAD, A.L.; OOI, B.S. **Enhancing the solvent-dendrimer miscibility at the interface and its impact on the thin film composite membrane.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 58, p. 229–239, 2018.

TANG, Y.; XU, Z.; HUANG B.; WEI, Y.; YANG, H. **Novel polyamidethin-film composite nanofiltration membrane modified with poly(amidoamine) and SiO₂ gel.** *RSC Adv.*, v. 6, p. 45585, 2016.

TOMALIA, D. A.; BAKER, H.; DEWALD, J.; HALL, M.; KALLOS, G.; MARTIN, S.; ROECK, J.; RYDER, J.; SMITH, P. **Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers.** *Macromolecules*, v. 19, n. 9, p. 2466–2468, 1986.

TOMALIA D.A. **Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry.** *Aldrichimica Acta*, v. 9, p. 39–57, 2004.

TOMALIA, D.A., FRECHET, J.M.J. **Discovery of dendrimers and dendritic polymers: a brief historical perspective.** *J Polym Sci A Polym Chem*, v.9, p. 2719–2728, 2002.

WEISSMÜLLER, G., ROCHA, G. M., BUCKLEY, K.F, ALMEIDA T.C.A., SIMÕES, C.C., ESTEVES, P.M., RODRIGUES-FURTADO, V.L. **PAMAM dendrimer membranes.** In: Anais da V Reunião da SBPMat, 2006, Florianópolis - Sta Catarina. *Anais da V Reunião da SBPMat*, 1614, p.134, 2006.

XU, XIAO-XIONG; CHUN-LAN ZHOU, BI-RONG ZENG, HAI-PING XIA, WEI-GUANG LAN, XU-MIN HE
Structure and properties of polyamidoamine/polyacrylonitrile composite nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization. *Separation and Purification Technology* v. 96 p. 229–236, 2012.

YAN, F.; CHEN, H.; LÜ, Y.; LÜ, Z.; YU, S.; LIU, M.; GAO, C. **Improving the water permeability and antifouling property of thin-film composite polyamide nanofiltration membrane by modifying the active layer with triethanolamine.** *Journal of Membrane Science*, v. 513, p. 108–116, 2016.

APÊNDICE 1

Experimentos realizados na membrana CTM/PG4XGLUT 2, tempo de duração e fluxo.

EXPERIMENTO	AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (ppm)	PRESSÃO (bar)	pH	TEMPO (h)	FLUXO (L/m ² .h)
1	ÁGUA		20		1.326	29.27
2	"		"		6.611	27.01
3	D-ARABINOSE	2000	20		0.504	23.11
4	"	"	"		0.491	23.74
5	"	"	"		0.456	25.53
6	"	"	"		0.320	36.36
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
7	MESO-ERITRITOL	2000	20		0.373	31.24
8	"	"	"		0.406	28.66
9	"	"	"		0.409	28.50
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
10	INOSITOL	2000	20		0.397	29.34
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
11	GLICOSE	200	20		0.307	37.94
12	"	"	"		0.308	37.84
13	"	"	"		0.314	37.04
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
14	GLICEROL	2000	20		0.283	41.18
15	"	"	"		0.284	41.06
16	"	"	"		0.279	41.68
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
17	GLICOSE	2000	20		0.267	43.63
18	"	"	"		0.262	44.46
19	"	"	"		0.281	41.51
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
20	GLICEROL	1000	20		0.272	42.78
21	"	"	"		0.266	43.86
22	"	"	"		0.265	43.90
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
23	GLICEROL	500	20		0.260	44.84
24	"	"	"		0.261	44.55
25	"	"	"		0.257	45.28
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
26	GLICEROL	1500	20		0.276	42.14
27	"	"	"		0.272	42.82
28	"	"	"		0.269	43.27
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
29	GLICEROL	2000	10		0.587	19.85
30	"	"	"		0.583	19.96
31	"	"	"		0.595	19.56
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
32	GLICEROL	2000	15		0.419	27.80
33	"	"	"		0.416	27.99
34	"	"	"		0.391	29.76
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	

continua

Continuação do APÊNDICE 1

35	GLICEROL	2000	25		0.200	58.15
36	"	"	"		0.198	58.80
37	"	"	"		0.201	57.91
	lavagem com ÁGUA				0.250	
38	GLICEROL	2000	20	7	0.269	43.27
39	"	"	"	"	0.274	42.48
40	"	"	"	"	0.275	42.31
	lavagem com ÁGUA		"	"	0.250	
41	GLICEROL	2000	20	9	0.269	43.27
42	"	"	"	"	0.272	42.82
43	"	"	"	"	0.276	42.18
	lavagem com ÁGUA		"	"	0.250	
44	GLICEROL	2000	20	4	0.278	41.88
45	"	"	"		0.277	42.01
45	"	"	"		0.277	42.05
45	ÁGUA		"		2.295	40.60
46	LACTOSE	2000	20		0.263	44.32
47	"	"	"		0.262	44.51
48	"	"	"		0.268	43.54
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
49	GLICOSE	200	20		0.263	43.31
50	"	"	"		0.262	43.49
51	"	"	"		0.268	43.40
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
52	GLICOSE	2000	20		0.287	40.55
53	"	"	"		0.284	40.94
54	"	"	"		0.281	41.43
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
55	SACAROSE	2000	20		0.252	46.22
56	"	"	"		0.254	45.87
57	"	"	"		0.256	45.57
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
58	D-ARABINOSE	2000	20		0.270	43.18
59	"	"	"		0.275	42.31
60	"	"	"		0.278	41.97
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
61	MESO-ERITRITOL	2000	20		0.277	42.01
62	"	"	"		0.273	42.65
63	"	"	"		0.275	42.31
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
64	MESO-ERITRITOL	100	20		0.258	45.13
65	"	"	"		0.258	45.18
66	"	"	"		0.254	45.82
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
67	MESO-ERITRITOL	500	20		0.246	47.32
68	"	"	"		0.241	48.41

continua

Continuação do APÊNDICE 1

69	"	"	"		0.243	48.02
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
70	MESO-ERITRITOL	1000	20		0.248	47.05
71	"	"	"		0.251	46.38
72	"	"	"		0.252	46.17
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
73	GLICEROL	2000	20		0.269	43.22
74	"	"	"		0.264	44.18
75	"	"	"		0.265	43.95
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
76	MESO-ERITRITOL	2000	20	7	0.270	43.18
77	"	"	"	"	0.268	43.49
78	"	"	"	"	0.275	42.35
	lavagem com ÁGUA		"	"	0.250	
79	MESO-ERITRITOL	2000	20	4	0.295	39.52
80	"	"	"	"	0.295	39.48
81	"	"	"	"	0.295	39.48
	lavagem com ÁGUA		"	9	0.250	
82	MESO-ERITRITOL	2000	20		0.308	37.87
83	"	"	"		0.305	38.18
84	"	"	"		0.301	38.71
85	ÁGUA		"		3.051	40.72
86	MgSO ₄	500	20		0.280	41.63
87	"	"	"		0.276	42.26
88	"	"	"		0.276	42.26
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
89	NaCl	500	20		0.253	46.12
90	"	"	"		0.257	45.28
91	"	"	"		0.254	45.82
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
92	NaCl	500	20		0.273	42.61
93	"	"	"		1.073	43.42
94	"	"	"		2.074	44.92
95	"	"	"		3.086	45.28
96	"	"	"		4.034	46.19
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
97	NaCl	500	20	7	0.263	44.23
98	"	"	"	"	0.256	45.52
99	"	"	"	"	0.244	47.81
	lavagem com ÁGUA		"	"	0.250	
100	NaCl	500	20	4	0.226	51.51
101	"	"	"	"	0.232	50.27
102	"	"	"	"	0.237	49.21
	lavagem com ÁGUA		"	"	0.250	
103	NaCl	500	20	9	0.254	45.87
104	"	"	"		0.257	45.37
105	"	"	"		0.261	44.65
	lavagem com ÁGUA		"		0.250	
106	Na ₂ SO ₄	500	20		0.257	45.37
107	"	"	"		0.256	45.47
108	"	"	"		0.257	45.37

HORAS (TOTAL) 61.319

APÊNDICE 2

Soluções de carboidratos usadas na construção dos gráficos de calibração

CARBOIDRATOS	SOLUÇÕES-PADRÃO (ppm)
lactose, sacarose, D-arabinose	10, 15, 20, 50, 100, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000
glicose	10, 20, 30, 40, 50, 1800, 2000, 2200, 2400
meso-eritritol	50, 100, 200, 300, 1400, 2000, 2600
glicerol	200, 300, 1400, 2000, 2600

APÊNDICE 3

Dados das análises por HPLC das soluções-padrão dos carboidratos.

LACTOSE					
CONCENTRAÇÃO (ppm)	ÁREA DO PICO				
	ANÁLISE 1	ANÁLISE 2	ANÁLISE 3	MÉDIA	DESVP
10	3002	3168	2948	3039	93.9
15	4895	4984	4260	4713	322.4
20	6342	6706	5720	6256	407.3
50	15243	15201	14964	15136	122.6
100	30429	30398	30882	30570	221.3
1000	305515	300490	307607	304537	2986.6
1500	443975	458398	454695	452356	6116.0
2000	612401	615619	611657	613226	1719.4
2500	757683	758417	754229	756776	1826.0
3000	914512	924624	925879	921672	5088.5

SACAROSE					
CONCENTRAÇÃO (ppm)	ÁREA DO PICO				
	ANÁLISE 1	ANÁLISE 2	ANÁLISE 3	MÉDIA	DESVP
10	2742	2226	2265	2411	234.4
15	3502	3503	3560	3522	27.0
20	4628	4837	4497	4654	140.0
50	10099	9895	9786	9927	129.7
100	21568	20564	20895	21009	417.7
1000	205450	210117	207003	207523	1940.5
1500	316807	316401	310230	314479	3009.3
2000	417973	413942	428259	420058	6028.0
2500	553248	546391	549804	549814	2799.4
3000	662628	662585	668414	664542	2737.7

ARABINOSE					
CONCENTRAÇÃO (ppm)	ÁREA DO PICO				
	ANÁLISE 1	ANÁLISE 2	ANÁLISE 3	MÉDIA	DESVP
15	4651	4470	4703	4608	99.8
20	6015	6473	6310	6266	189.3
50	15953	14807	14803	15188	541.1
100	29242	29762	29366	29457	221.8
1000	298575	296062	296775	297137	1057.4
1500	440820	439628	441975	440808	958.2
2000	589517	586565	581863	585982	3151.8
2500	728562	725673	726206	726814	1255.3
3000	869615	872280	872174	871356	1232.1

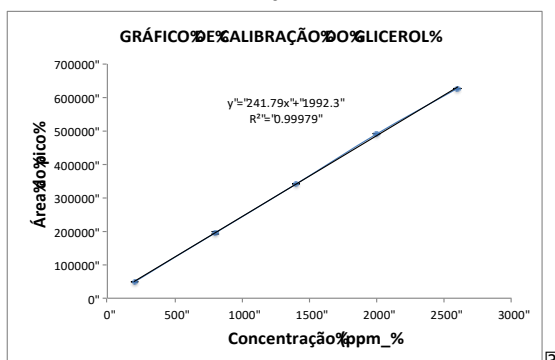
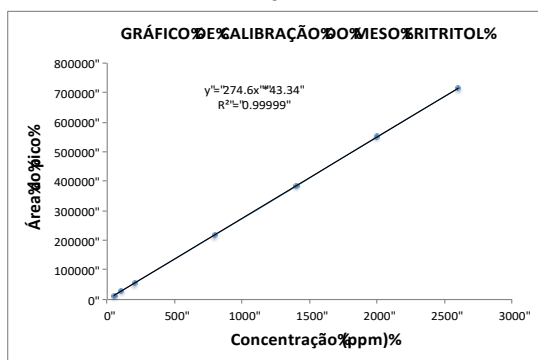
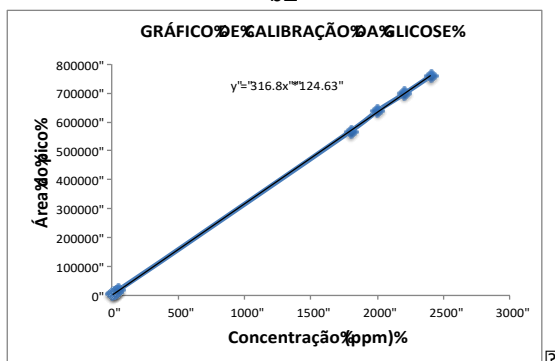
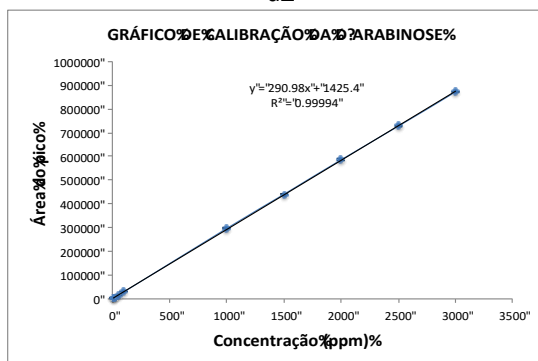
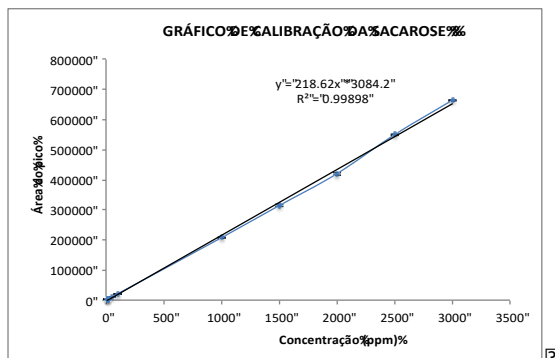
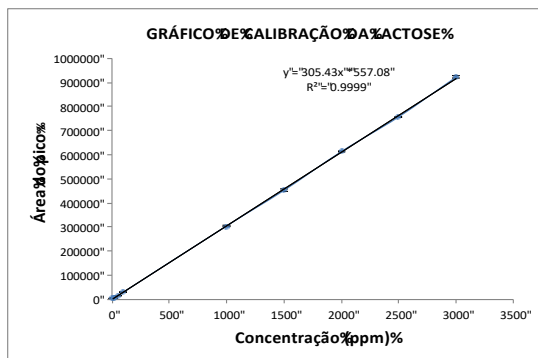
GLICOSE	
CONCENTRAÇÃO (ppm)	ÁREA DO PICO
10	3177
20	6208
30	9273
40	12551
50	15445
1800	568070
2000	638097
2200	696598
2400	758119

MESO-ERITRITOL	
CONCENTRAÇÃO (ppm)	ÁREA DO PICO
50	14133
100	27955
200	54746
800	218706
1400	383160
2000	550763
2600	713589

GLICEROL					
CONCENTRAÇÃO (ppm)	ÁREA DO PICO				
	ANÁLISE 1	ANÁLISE 2	ANÁLISE 3	MÉDIA	DESVP
200	50110	49320	48525	49318	646.79
800	197418	196557	190879	194951	2900.95
1400	341054	341003	339939	340665	514.02
2000	490425	490639	491334	490799	388.03
2600	625729	627399	627182	626770	741.41

APÊNDICE 4

Curvas de calibração dos carboidratos



?