



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

**DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE POROS DE MEMBRANAS DE
MICROFILTRAÇÃO PELO MÉTODO DO PONTO DE BOLHA E
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Leonardo Abreu Ozorio

Florianópolis

2019

LEONARDO ABREU OZORIO

**DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE POROS DE MEMBRANAS DE
MICROFILTRAÇÃO PELO MÉTODO DO PONTO DE BOLHA E
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina apresentado como requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Alan Ambrosi

Florianópolis

2019

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela ótima qualidade de ensino.

Ao departamento de engenharia química e de alimentos pelo ambiente criativo e amigável que proporciona.

Ao corpo docente, pelos ensinamentos.

Ao professor Alan Ambrosi, pela orientação, apoio e confiança.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Agradeço a minha mãe Rita Abreu, que me deu apoio e incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

Meus agradecimentos aos meus companheiros de curso e amigos Alice Girardi, Amanda Losi, Betina Fischer e Isabelle Sbaraini, que fizeram parte da minha formação nesses últimos anos e que, com certeza, irão continuar presentes em minha vida.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Atualmente, encontram-se no mercado membranas com diversos tamanhos de poros. Para saber o diâmetro dos poros da membrana, muitos testes podem ser feitos. Dentre estes, destaca-se o teste do ponto de bolha, o qual tem como base a pressão necessária para fazer passar um gás através dos poros de uma membrana. Para o experimento foi utilizado um módulo de permeação *dead-end*, membranas de acetato de celulose de 0,2 μm e 0,45 μm , membranas de éter de celulose de 0,22 μm , membranas de polietersulfona de 0,45 μm e membranas de teflon de 0,22 μm . Além disso, para a análise das imagens obtidas por MEV foi utilizado dois softwares, ImageJ e MATLAB. As membranas de AC 0,22 μm , AC 0,45 μm e EC de 0,22 μm foram classificadas como membranas porosas isotrópicas. A membrana de PES de 0,45 μm foi classificada como membrana porosa anisotrópica. Para a avaliação do ponto de bolha através da equação ASTM, os erros percentuais encontrados foram de 195% em relação ao valor nominal para a membrana de AC 0,2 μm , 264% para a membrana de AC 0,45 μm , 178% para a membrana de EC 0,22 μm e 59% para a membrana de PES 0,22 μm . Para a equação da Wenten, que também avalia o ponto de bolha, os erros percentuais encontrados foram de 105% para a membrana de AC 0,2 μm , 152% para a membrana de AC 0,45 μm , 52% para a membrana de EC 0,22 μm e 10% para a membrana de PES 0,22 μm . Para a membrana de acetato de celulose com 0,2 μm , notou-se que para magnificações inferiores a 3000 vezes, o software MATLAB foi mais eficiente, mas que para magnificações superiores a 3000 vezes, o ImageJ forneceu resultados mais próximos do diâmetro nominal, fornecido pelo fabricante. A membrana de AC 0,45 μm apresentou melhores resultados com software MATLAB. Para membrana de EC 0,22 μm , notou-se que para magnificações entre 2000 a 3000 vezes, o software MATLAB foi mais eficiente, mas que para magnificações superiores a 3000 vezes, o ImageJ forneceu melhores resultados. Para a membrana de PES 0,45 μm , notou-se que para ambos os softwares, o aumento da magnificação aproximou o diâmetro do poro ao diâmetro real. Para a membrana de teflon com 0,22 μm , notou-se que para 2000 a 3000 vezes, o software MATLAB foi mais eficiente, mas que para magnificações superiores a 3000 vezes, o ImageJ forneceu melhores resultados.

Palavras-chave: Microfiltração. Ponto de bolha. Tamanho de poro.

ABSTRACT

Currently membranes with various pore sizes are available in the market. To know the diameter of the membrane pore, many tests can be done. The bubble point test is based on the pressure required to pass a gas through a membrane. For the experiment, a dead-end permeation module, cellulose acetate membranes 0,22 and 0,45 μm , cellulose ether membranes 0,22 μm , polyethersulfone membranes 0,45 μm and teflon membranes 0,22 μm were used. In addition, for the analysis of the images obtained by SEM it was used two softwares, ImageJ and MATLAB. AC 0,22 μm , AC 0,45 μm and EC 0,22 μm EC membranes were classified as isotropic dense membranes. PES 0,45 μm membrane was classified as anisotropic dense membrane. For the ASTM equation, the percentage errors found were 195% for the AC 0,2 μm membrane, 264% for the AC 0,45 μm membrane, 178% for the EC 0,22 μm membrane, and 59% for the PES 0,22 μm membrane. For the Wenten equation, the percentage errors found were 105% for the AC 0,2 μm membrane, 152% for the AC 0,45 μm membrane, 52% for the EC 0,22 μm membrane and 10% for the PES 0,22 μm membrane. For the 0,2 μm cellulose acetate membrane it was noted that for magnifications less than 3000 times, the MATLAB was more efficient, but for magnifications greater than 3000 times, ImageJ obtained better results. The 0.45 μm AC membrane obtained better results with MATLAB software. For EC 0,22 μm membrane, it was noted that for magnifications between 2000 to 3000 times, the MATLAB software was more efficient, but for magnifications greater than 3000 times, the ImageJ obtained better results. For the PES 0,45 μm membrane, it was noted that for both software, the magnification increase approximated the pore diameter to the actual diameter. For the Teflon 0,22 μm membrane, it was noted that for 2000 to 3000 times, MATLAB software was more efficient, but for magnifications greater than 3000 times, ImageJ obtained better results.

Keywords: Microfiltration. Bubble point. Pore size.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção transversal dos tipos de morfologia de membranas sintéticas.	14
Figura 2 - Gráfico de vazão versus pressão para membrana seca e molhada.....	17
Figura 3 - Módulo de permeação tipo <i>dead-end</i> utilizado para o teste de ponto de bolha.....	19
Figura 4 - Desenho esquemático do sistema para teste de ponto de bolha.....	20
Figura 5 – Etapas para o preparo do módulo de permeação tipo <i>dead-end</i>	21
Figura 6 – Sequência de imagens obtidas ao usar o software ImageJ.....	22
Figura 7 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas para diferentes magnificações.	23
Figura 8 – Imagens de MEV da superfície das membranas em diferentes magnificações.	25
Figura 9 – Imagens de MEV da membrana de acetato de celulose 0,20 μm para diferentes magnificações e sua respectiva representação binária obtida pelo software ImageJ.	26
Figura 10 – Representação binária e histograma da distribuição do tamanho dos poros para diferentes magnificações da membrana de acetato de celulose 0,20 μm obtida pelo software MATLAB.	28
Figura 11 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de AC 0,2 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.....	30
Figura 12 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de AC 0,45 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.....	31
Figura 13 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de EC 0,22 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.....	32
Figura 14 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de PES 0,45 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.	33
Figura 15 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de Teflon 0,22 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das membranas utilizadas neste estudo.....	19
Tabela 2 – Diâmetros dos poros obtidos pelo software ImageJ.	26
Tabela 3 – Resultado dos diâmetros dos poros obtidos pelo software MATLAB.	28
Tabela 4 – Resultado dos diâmetros dos poros obtidos pelo ponto de bolha.	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PSM – Processos de separação por membranas

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MF – Microfiltração

UF – Ultrafiltração

NF – Nanofiltração

OI – Osmose inversa

ASTM – American Society for Testing and Materials

AC – Acetato de celulose

EC – Éster de celulose

PES – Polietersulfona

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivo geral	12
1.2	Objetivos específicos.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1	Processos de separação por membranas	13
2.1.1	Microfiltração	14
2.2	Determinação do tamanho de poros de membranas de microfiltração	16
2.2.1	Método do ponto de bolha	16
2.2.2	Método da análise de imagens.....	18
3	MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1	Material	19
3.1.1	Membranas e reagentes	19
3.1.2	Unidade de teste.....	19
3.2	Determinação do tamanho de poros	20
3.2.1	Teste de ponto de bolha.....	20
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura e análise de imagens.....	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	Morfologia das membranas	23
4.2	Superfície das membranas e determinação do tamanho de poros	24
4.2.1	Diâmetros dos poros obtidos pelo software ImageJ	26
4.2.2	Diâmetros dos poros obtidos pelo software MATLAB.....	27
4.2.3	Diâmetros dos poros obtidos pelo método do Ponto de bolha.....	29
4.3	Comparação dos resultados obtidos por software	30
4.3.1	Acetato de celulose 0,20 µm	30
4.3.2	Acetato de celulose 0,45 µm	31
4.3.3	Éter de celulose 0,22 µm	31

4.3.4	Polietersulfona 0,45 μm	32
4.3.5	Teflon 0,22 μm	33
5	CONCLUSÃO	35
	APÊNDICE A	37
	APÊNDICE B.....	38
	APÊNDICE C	39
	APÊNDICE D	40
	APÊNDICE E.....	41
	APÊNDICE F.....	42
	APÊNDICE G	43
	APÊNDICE H.....	44
	APÊNDICE I.....	45
	APÊNDICE J	46
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Conhecer o tamanho do poro de uma membrana é de extrema importância nessa classe de processos de separação, pois é através dessa medida que se consegue dar um direcionamento em relação à sua aplicação. Além disso, é interessante controlar a qualidade na indústria a fim de garantir se a informação está de acordo com o fabricante. Atualmente, muitos são os métodos existentes para fazer essa determinação, sendo o teste do ponto de bolha bastante conhecido e utilizado.

O método do ponto de bolha foi utilizado pela primeira vez por Bechhold em 1908 para determinar o poro de maior tamanho de uma dada membrana. O método consiste na medida da pressão necessária para fazer escoar um gás através de uma membrana cujos poros se encontram preenchidos por um líquido (BAKER, 2000). Uma vez que o método é baseado no princípio da capilaridade, o tamanho do poro é obtido a partir dessa pressão e a equação simplificada de Laplace (ou Canton) (WENTEN et al., 2017). O aparato experimental usado para medir o ponto de bolha da membrana é simples e por ser um teste rápido, os valores encontrados podem ser usados para medir a integridade de filtros usados (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2012). Apesar disso, o teste possui algumas limitações. As medições do ponto de bolha são subjetivas, sendo assim, diferentes pessoas podem obter resultados diferentes. A medição clássica do ponto de bolha só pode ser aplicada a áreas de membrana com tamanho limitado. No caso de áreas maiores que $0,05 \text{ m}^2$, o fluxo difusivo excede o fluxo convectivo através dos poros (REICHELDT, 1987).

A fim de validar esse método para a determinação do tamanho de poros de membranas preparadas em laboratório, o objetivo desse trabalho foi determinar o tamanho dos poros de membranas de microfiltração comerciais usando aparatos experimentais adaptados em laboratório. Além disso, o tamanho dos poros foi analisado por microscopia eletrônica de varredura para comparação. Antes de tudo, para melhor entendimento, foi necessário abordar os processos de separação por membranas de uma maneira geral, mostrando alguns conceitos básicos sobre o assunto e como esse assunto está inserido dentro da indústria de alimentos. Em seguida, foi dado um foco nos métodos utilizados no trabalho para determinar o tamanho e distribuição dos poros de membranas. O estudo aprofundado desses métodos possibilitou o entendimento de maneira facilitada das equações e dos softwares utilizados para a análise dos resultados. O gás utilizado foi ar comprimido e o líquido que molhou a membrana foi a água. Usou-se o microscópio eletrônico de varredura para a obtenção das imagens da superfície e da

seção transversal da membrana. Essas imagens foram posteriormente analisadas por dois softwares distintos, o ImageJ e o MATLAB. Por fim, os resultados obtidos pelo método do ponto de bolha, foram comparados com os resultados obtidos por imagens MEV.

A ideia por trás de determinar o tamanho dos poros por diferentes métodos foi provar que o método do ponto de bolha era um método rápido, barato, confiável e bem descrito na literatura. Através dos erros obtidos, notou-se que o método do ponto de bolha é, ainda, um teste limitado, simplista e que ainda necessita de muito estudo. O trabalho explicitou a importância que o método tem para avaliar membranas já comprometidas, mas não para determinar com exatidão o tamanho dos poros de determinada membrana.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o teste do ponto de bolha para determinar o tamanho dos poros de membranas de microfiltração comerciais juntamente com a análise de imagens MEV.

1.2 Objetivos específicos

Para que o objetivo geral fosse alcançado, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- definir e conceituar a microfiltração no âmbito dos processos das indústrias de alimentos;
- estudar diferentes métodos para determinação do tamanho dos poros de membranas de microfiltração;
- montar o equipamento para realização do teste do ponto de bolha;
- determinar o tamanho dos poros por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura e análise de imagens.
- comparar os resultados obtidos pelo método de ponto de bolha com aqueles obtidos pela análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura.
- realizar os testes de ponto de bolha em sistema de bancada com membranas de diferentes materiais e diferentes tamanhos de poro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

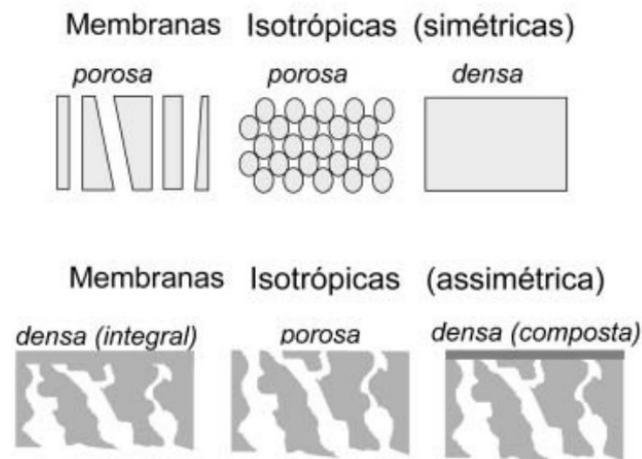
2.1 Processos de separação por membranas

Por definição, filtração é uma operação unitária de separação de dois ou mais componentes de um fluido com partículas presentes em diferentes tamanhos. Convencionalmente, refere-se à separação de partículas sólidas presentes em correntes líquidas (CHERYAN, 1998). Dentro dos processos de separação, os processos de separação por membranas (PSM) têm obtido destaque e possuem inúmeras aplicações (MULDER, 1996). O conceito dos PSM é simples. As membranas podem ser descritas como filtros convencionais, mas com uma malha muito mais fina ou poros muito menores para permitir a separação desde pequenas partículas até moléculas gasosas (CUI; MURALIDHARA, 2010). Por definição, um filtro normal pode ser chamado de membrana, mas, por convenção, filtro é geralmente limitado a estruturas que separam suspensões particuladas maiores que 1 μm . As membranas atuam como uma barreira seletiva, permitindo a passagem de certos componentes ao mesmo tempo que retém a passagem de outros, fornecendo um bom fluxo e uma boa separação entre os componentes da alimentação (GITIS; ROTHENBERG, 2016) (BANERJEE et al., 2018). A membrana separa a corrente de entrada em permeado e concentrado, sendo o primeiro a porção do fluido que passou através da membrana, enquanto o concentrado é constituído pelos rejeitos (SASTRE, 2009).

O uso das técnicas com membranas proporciona aos processos de separação economia de energia com relação às técnicas convencionais, uma vez que essa operação unitária, normalmente, promove a separação sem que ocorra a mudança de fase. De maneira geral os PSM acontecem à temperatura ambiente, com isso, pode ser utilizado para separação de compostos sensíveis à temperatura, essencial na indústria de alimentos.

A morfologia das membranas sintéticas corresponde a sua classificação em relação à estrutura (MULDER, 1996). O microscópio eletrônico de varredura é o instrumento comumente usado para a análise morfológica de diferentes materiais, incluindo membranas. As membranas são analisadas por suas superfícies (topo e fundo) e seção transversal. Com o uso do MEV, as melhores técnicas de preparação, condições e materiais podem ser escolhidos com mais facilidade (SINGH; PURKAIT, 2018). As membranas podem apresentar características iguais ou diferentes ao longo da sua espessura, como mostra a figura 1, sendo classificadas como isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), respectivamente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2012).

Figura 1 - Seção transversal dos tipos de morfologia de membranas sintéticas.



Fonte: (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2012)

O transporte através de uma membrana ocorre devido a um gradiente de potencial químico, geralmente expresso em termos da pressão, temperatura e/ou concentração. As principais técnicas que usam como força motriz a diferença de pressão hidráulica e membranas porosas são a Microfiltração (MF) e Ultrafiltração (UF), enquanto as que possuem camada seletiva densa são a Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). Uma vez que a microfiltração é tema deste trabalho, a próxima seção traz mais informações a respeito dela.

2.1.1 Microfiltração

A microfiltração é uma técnica que utiliza membranas porosas com tamanhos de poros na faixa de 0,1 a 10 μm (HERNÁNDEZ et al., 1996). A maioria das membranas comerciais de microfiltração são classificadas com diâmetro de 0,20 ou 0,45 μm (BANERJEE et al., 2018), principalmente nos casos em que a penetração de uma única bactéria através da membrana pode ser crítica. Portanto, a integridade da membrana, ou seja, a ausência de defeitos da camada seletiva ou poros superdimensionados, é extremamente importante.

As membranas de microfiltração podem ser preparadas a partir de diversos materiais, com base em materiais orgânicos (polímeros), ou materiais inorgânicos (cerâmica, metais, zeólitas, carbono, etc.) (MULDER, 1996).

A microfiltração é cada vez mais utilizada para o processamento de partículas finas, colóides e materiais biológicos, como precipitados de proteínas e microorganismos.

A vantagem da aplicação da MF para os processos da indústria de alimentos é que além de ser eficiente, não altera as propriedades sensoriais desses produtos. A microfiltração

ajuda a separar moléculas e microrganismos, minimiza danos térmicos e consome menos energia (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

As principais aplicações da MF estão na indústria de laticínios, seguidos por bebidas (vinho, cerveja, sucos de frutas, etc.) e produtos de ovos.

A microfiltração surgiu como uma tecnologia de separação na indústria de laticínios para remoção de bactérias, separação da gordura do leite e enriquecimento de caseína micelar da produção de queijos. Além dessas clássicas aplicações, existem inúmeras outras aplicações, como separação seletiva de células somáticas do leite integral cru, fracionamento de soro ou proteína do leite (SABOYA; MAUBOIS, 2000).

A principal aplicação da MF no início foi a redução da carga microbiana com o objetivo de preservar o leite, mesmo sem tratamento térmico. A microfiltração foi integrada na produção de leite com um prazo de validade mais prolongado do que o leite tradicional, combinado com a pasteurização a 72 °C por 20 segundos (KULOZIK, 2019). Outra aplicação muito interessante e comercialmente bem sucedida da MF na área de tecnologia de laticínios surgiu quando proteínas de tamanhos diferentes podiam ser separadas sem impacto químico ou térmico (KULOZIK; KERSTEN, 2001). Porém nesse caso, a ultrafiltração tem sido mais utilizada por apresentar tamanho de poros mais próximos das proteínas. A separação por membrana na indústria de laticínios é capaz de recuperar componentes específicos do leite, tornando possível o desenvolvimento de novos produtos com as funcionalidades desejadas, como por exemplo, peptídeos bioativos e revestimentos comestíveis (CHEN et al., 2019).

No setor de bebidas, as vantagens potenciais dos processos de MF sobre os processos convencionais de filtração na indústria de suco de frutas são inegáveis e incluem melhor qualidade do produto e menor consumo de energia. Os sucos filtrados com membrana têm uma excelente qualidade, confirmada por testes físico-químicos e sensoriais realizados em muitos tipos de pesquisas. Os sucos clarificados por MF ou UF são microbiologicamente adequados para consumo. Os processos avançados de membrana permitem destacar propriedades específicas dos componentes do suco e espera-se abrir novos mercados para produtos derivados de suco. Pode-se esperar uma maior integração das operações de membrana, desde que sejam projetadas de tal maneira que, em cada etapa do processamento, os produtos finais, subprodutos e desperdícios recebam igual atenção (UROŠEVIĆ et al., 2017).

Um grande mercado da MF é a utilização na purificação de águas superficiais visando o tratamento da água (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2012). Além dessa utilização, a microfiltração pode ser usada para separar emulsões óleo vegetal/água (DELCOLLE, 2010).

Outra utilidade para o processo de microfiltração, é seu uso como um pré-tratamento para a água da chuva (GUEDES, 2012).

2.2 Determinação do tamanho de poros de membranas de microfiltração

Conhecer o tamanho de poros das membranas é essencial para determinar sua aplicação e prever seu desempenho no processo de filtração (MCGUIRE; LAWSON; LLOYD, 1995). Mensurar o tamanho dos poros da membrana e sua distribuição é muito importante na avaliação e caracterização não só de membranas em geral mas, principalmente membranas de microfiltração (ZOIA et al., 2007). No caso das membranas porosas, utilizadas na microfiltração, as principais técnicas para caracterização são a “porosimetria”, a análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura e os testes de rejeição com solutos modelo.

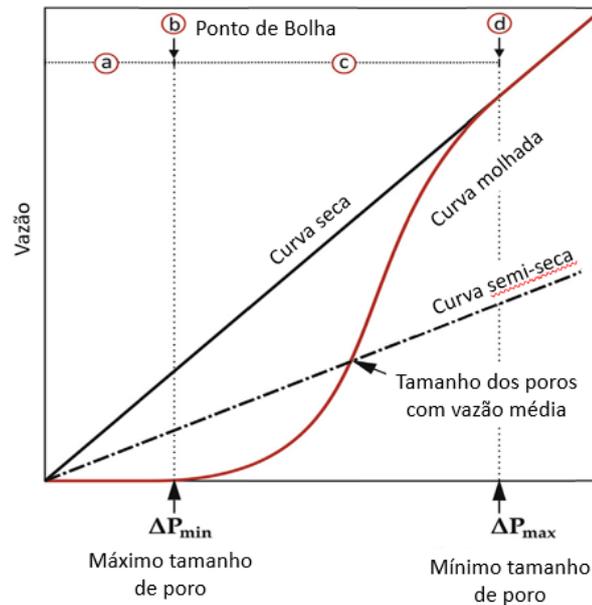
Os métodos porosimétricos incluem a porosimetria líquido-líquido, a porosimetria líquido-gás (método do ponto de bolha, a ser explicado em detalhes na próxima seção) e a porosimetria por mercúrio. Os métodos informam sobre a distribuição do tamanho dos poros das membranas.

2.2.1 Método do ponto de bolha

O teste do ponto de bolha baseia-se no princípio de que um líquido é retido nos poros da membrana por tensão superficial e forças capilares, e a pressão mínima necessária para forçar o líquido a sair dos poros (capilar cheio de líquido) a partir da passagem de um gás é proporcional ao tamanho do poro (HAYASHI; DOUHARA; KASHINO, 2014). Como principais vantagens, pode-se afirmar que o teste não é destrutivo, procedimento e aparelho muito simples, útil para teste de integridade. (REICHELDT, 1987).

Mesmo assim, o ponto de bolha é um método fácil, rápido e barato para determinar o tamanho dos poros. A membrana é molhada com um líquido que é mantido nos poros por forças capilares. De um lado da membrana se encontra o líquido e no outro lado, o gás que está relacionado com a pressão. Aumentando a pressão, o líquido é expulso dos poros maiores, permitindo que o gás escoe. Ao aumentar sucessivamente a pressão, poros cada vez menores são abertos para a passagem do gás. A curva ideal de queda de fluxo versus pressão é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Gráfico de vazão versus pressão para membrana seca e molhada



(WENTEN et al., 2017).

O teste do ponto de bolha é um teste padrão para o controle de qualidade de filtros, sendo que, ao determinar o tamanho do maior poro no meio do filtro, é possível fazer uma declaração sobre a qualidade do filtro. A norma ASTM F316 se aplica exclusivamente a filtros de membrana (“Improved accuracy in bubble point measurement”, 2018). O método do ponto de bolha pode ser usado para determinar o tamanho máximo de poro de uma membrana e comparar os tamanhos máximos de poros de várias membranas distintas.

A relação entre pressão e tamanho do poro para o teste do ponto de bolha, é válida apenas para poros cilíndricos. Para determinar o tamanho dos poros com outras formas, é necessário aplicar fatores de correção. A pressão na qual um fluxo constante de bolhas aparece, é a pressão do ponto de bolha. Se o líquido utilizado no teste molhar por completo a membrana, calcula-se o tamanho máximo de poro de acordo com a equação 1.

$$d = \frac{Cg}{P} \quad (1)$$

em que d é o diâmetro limite (μm), g = tensão superficial (mN/m), P = pressão (Pa ou cm Hg) e C = constante de capilaridade (2860 para Pa).

A membrana é molhada com um líquido adequado, geralmente água para membranas hidrofílicas e metanol para membranas hidrofóbicas. Assim, a pressão do ponto de bolha pode estar relacionada ao diâmetro dos poros da membrana pela equação

$$P = \frac{(2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta)}{r} \quad (2)$$

em que P é a pressão do ponto de bolha, γ é a tensão superficial do fluido, r é o diâmetro da membrana e θ é o ângulo de contato líquido-sólido.

Para líquidos, como a água, que molham a membrana completamente, θ é 0° , então $\cos \theta$ é igual a 1. Com base na equação 2, uma membrana com diâmetro de poro de $0,22 \mu\text{m}$ deve ter um ponto de bolha de cerca de 200 psig, equivalente a 13,78 bar (BAKER, 2004).

2.2.2 Método da análise de imagens

O objetivo deste método é obter imagens da estrutura da membrana pela ampliação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (TYLKOWSKI; TSIBRANSKA, 2015). O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento usado para a análise morfológica de membranas por meio de imagens das superfícies e da seção transversal (SINGH; PURKAIT, 2018).

A imagem obtida por MEV é um método muito conveniente para investigar a estrutura porosa das membranas de microfiltração. O princípio deste método é atingir a membrana revestida com uma camada condutora, geralmente ouro, por um feixe estreito de elétrons primários (alta energia). Com isso, elétrons secundários (baixa energia) são liberados dos átomos na superfície, determinando a imagem que será mostrada em uma tela da micrografia.

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução tem sido usada em vários estudos para determinar as características do tamanho dos poros de várias membranas de microfiltração. Apesar do teste por MEV ser um teste destrutivo (SHIGIDI; A, 2007), é uma das técnicas de imagem mais populares para verificar o tamanho dos poros.

A porosidade, a dimensão, a forma e o número de poros pode ser determinada usando análises com imagem digital (AMZIANE et al., 2017). O processamento da imagem utilizando softwares específicos é necessário para extrair informações quantitativas sobre área/volume e diâmetro dos poros das imagens de MEV a partir de imagens binárias (LUBELLI et al., 2013; SOKOLOV et al., 2017).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Membranas e reagentes

Neste trabalho foram realizados testes com membranas de microfiltração comerciais. As principais características das membranas, conforme informação dos fornecedores, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características das membranas utilizadas neste estudo.

Material	Tamanho de poros (μm)	Fornecedor
Acetato de Celulose (AC)	0,20	Millipore
Acetato de Celulose (AC)	0,45	Microdyn Nadir
Ester de Celulose (EC)	0,22	Millipore
Polietersulfona (PES)	0,45	Millipore
Teflon	0,22	Millipore

Fonte: O autor.

Para a realização dos experimentos, foi utilizada água deionizada produzida no laboratório por equipamento de osmose inversa.

3.1.2 Unidade de teste

As membranas foram testadas em uma unidade de permeação de bancada, do tipo *dead-end*, adaptada para a determinação do ponto de bolha. Uma fotografia do módulo é apresentada na Figura 3.

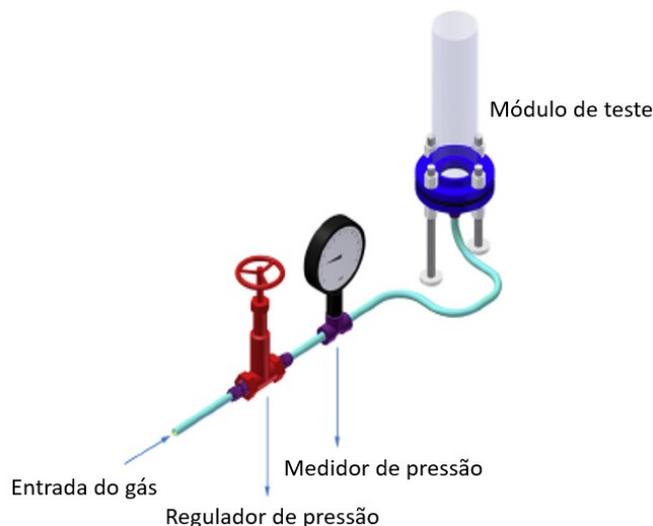
Figura 3 - Módulo de permeação tipo *dead-end* utilizado para o teste de ponto de bolha.



Fonte: O autor.

O módulo foi adaptado para funcionar de acordo com a Figura 4. O fluxo de gás se dá de maneira vertical, ou seja, o gás entra pelo módulo pela parte de baixo, passando pela membrana e surgindo na fase líquida.

Figura 4 - Desenho esquemático do sistema para teste de ponto de bolha.



Fonte: (WENTEN et al., 2017)

3.2 Determinação do tamanho de poros

A seguir serão introduzidos os métodos utilizados ao longo do trabalho e sua relevância para o entendimento da pesquisa.

3.2.1 Teste de ponto de bolha

Para o teste de ponto de bolha foi utilizado o módulo de permeação tipo *dead-end* adaptado. As membranas utilizadas nos testes foram cortadas em formato circular de 40 mm diâmetro e então imersas em água deionizada por cerca de 15 a 17 horas para permitir sua total hidratação. A Figura 5 mostra uma sequência de etapas da inserção da membrana na base do módulo: foto 1 – base, foto 2 – membrana sobre a base, foto 3 – anel de vedação da membrana, foto 4 – disco de aço inoxidável que evita que a membrana sofra danos mecânicos causadas pela utilização da pressão, foto 5 – anel de vedação do módulo.

Figura 5 – Etapas para o preparo do módulo de permeação tipo *dead-end*.



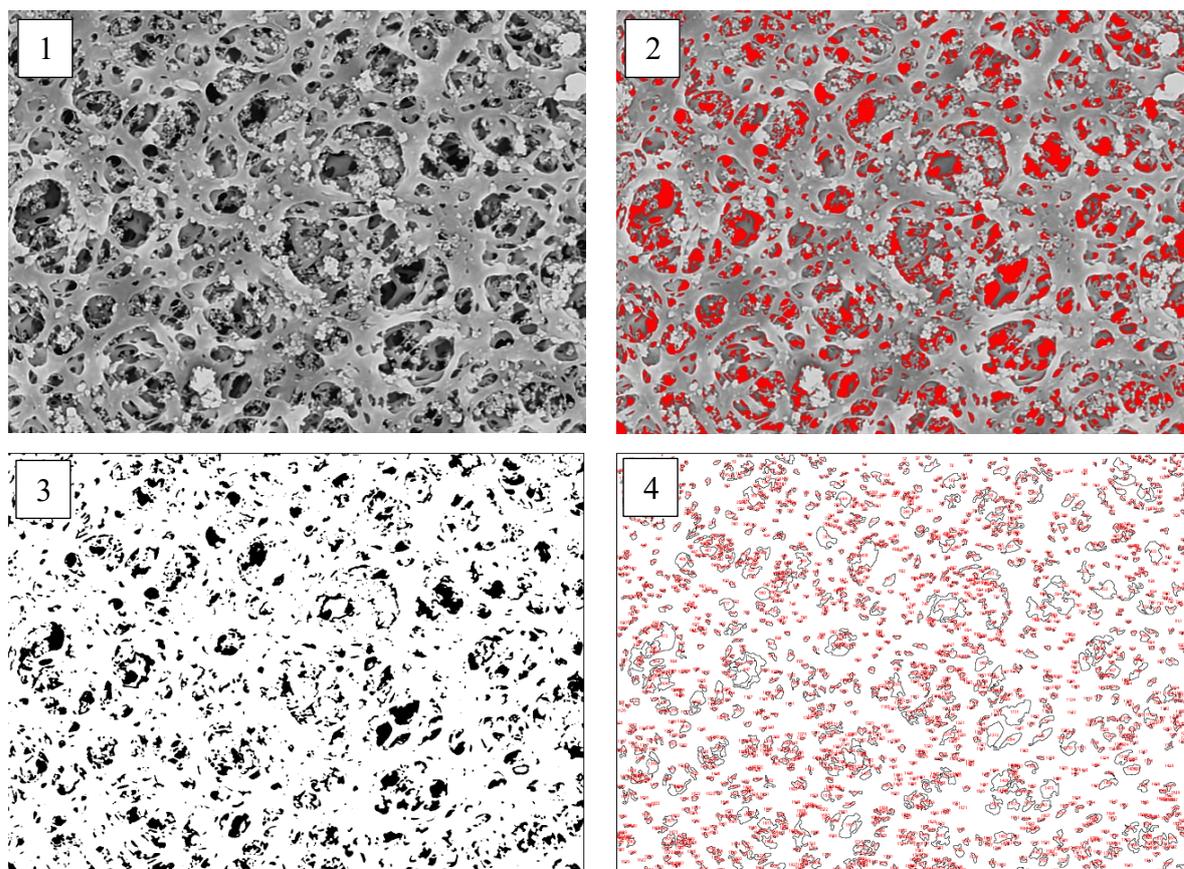
Fonte: O autor.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e análise de imagens

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar as superfícies e seções transversais das membranas estudadas. Para a análise da superfície da membrana, um pequeno quadrado (0,5 cm x 0,5 cm) foi cortado e fixado em um *stub* com uma fita de carbono. Para a análise da seção transversal, pequenos pedaços da membrana foram congelados e quebrados sob nitrogênio líquido para manter a integridade dos poros, e fixados em pé sobre o *stub*. Todas as amostras foram metalizadas com ouro.

Para a análise das imagens geradas por MEV, utilizou-se o software livre ImageJ e MATLAB. A imagem a ser analisada era selecionada e então se media a escala da imagem usando a ferramenta de “mão livre”. Em seguida a imagem era cortada e o ajuste “*Threshold*” era feito. Com isso, a imagem binária era formada para a análise dos poros. A Figura 6 mostra uma sequência de imagens encontradas ao longo da execução do software.

Figura 6 – Sequência de imagens obtidas ao usar o software ImageJ



Fonte: O autor.

Para a análise das imagens usando o MATLAB utilizou-se um algoritmo que utiliza a escala de cinza para analisar os poros (EZEAKACHA et al., 2018). Dados como porosidade e distribuição do tamanho dos poros das imagens MEV foram extraídos da rotina do MATLAB. As imagens MEV originais eram mostradas em escala de cinza onde as partes mais escuras da imagem mostravam superfícies mais profundas, os poros (RABBANI; SALEHI, 2017). O algoritmo implementado pode ser encontrado no apêndice J.

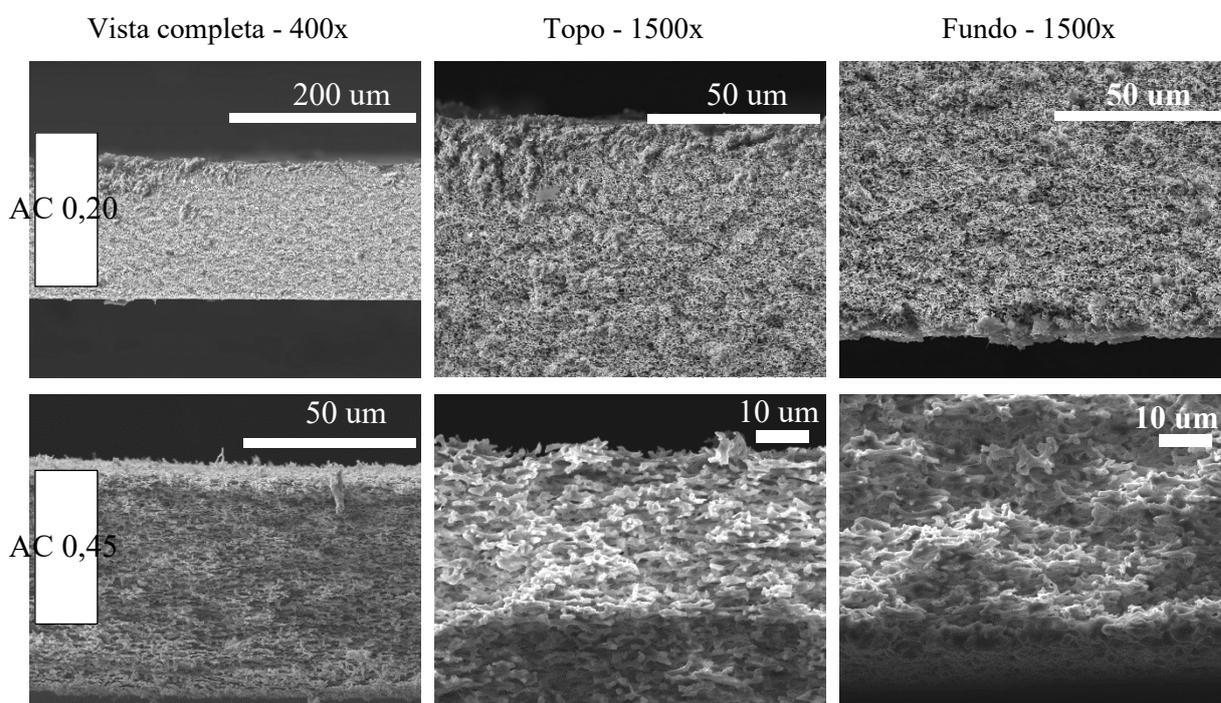
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

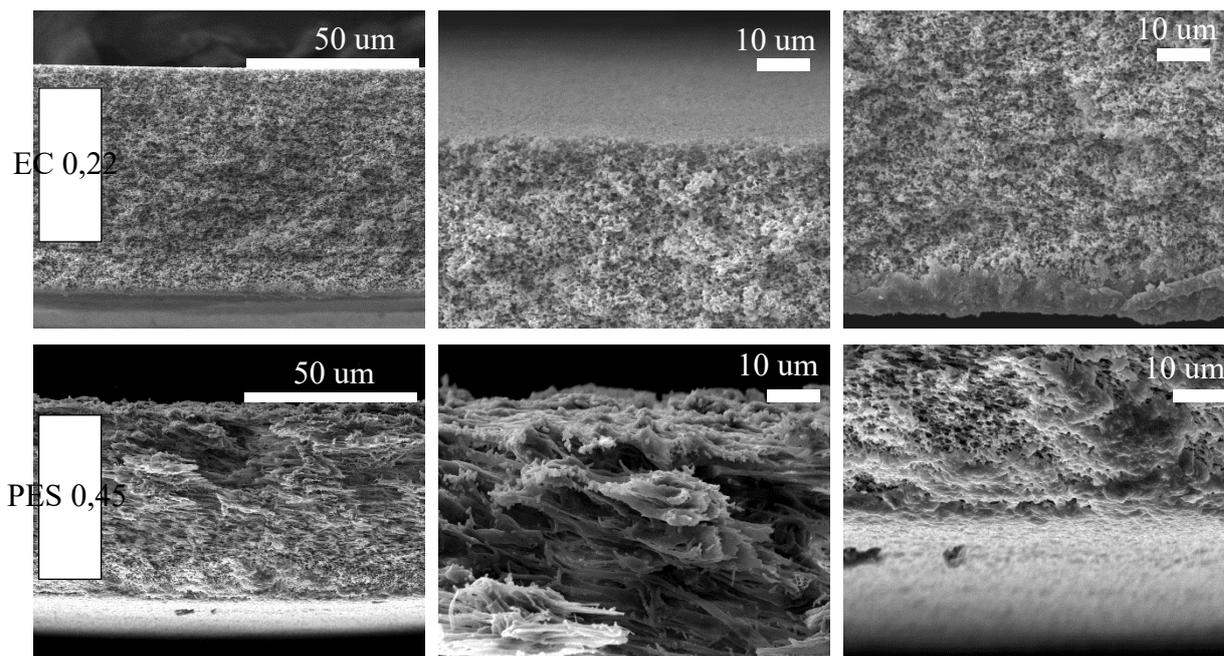
A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura e dos testes de ponto de bolha realizados nas cinco membranas de diferentes materiais.

4.1 Morfologia das membranas

A Figura 7 mostra a seção transversal das membranas de acetato de celulose de 0,20 μm , acetato de celulose de 0,45 μm , ester de celulose de 0,22 μm , polietersulfona de 0,45 μm e teflon de 0,22 μm . Os aumentos utilizados foram de 400 vezes para a vista total da seção transversal e de 1500 vezes para as seções transversais focadas no topo e no fundo das membranas. Algumas escalas se encontram diferentes pois para esse trabalho foram utilizados dois equipamentos de microscopia eletrônica de varredura distintos.

Figura 7 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas para diferentes magnificações.





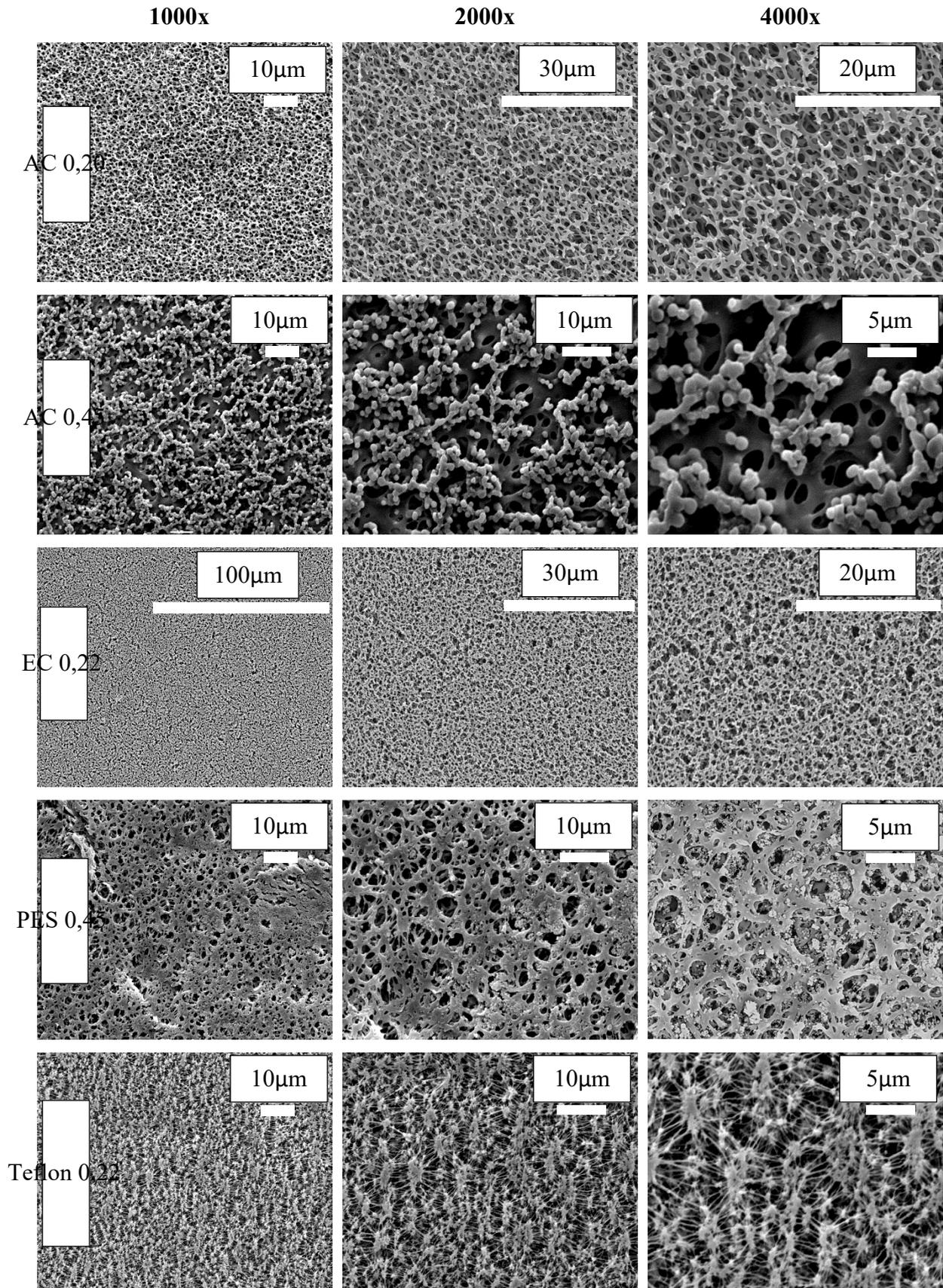
Fonte: O autor.

Por meio das imagens, é possível identificar e comparar as características das membranas em relação à morfologia. Para as membranas de acetato de celulose 0,20 μm , acetato de celulose 0,45 μm e éster de celulose de 0,22 μm pode-se notar que a estrutura é praticamente toda simétrica, com poros uniformemente distribuídos e interconectados. Atribui-se à essa característica o nome de “estrutura esponjosa”. Para a membrana de polietersulfona de 0,45 μm , também porosa, foi notada diferenças ao longo da espessura, ou seja, pode-se classificar essa membrana como uma membrana anisotrópica.

4.2 Superfície das membranas e determinação do tamanho de poros

A Figura 8 apresenta as imagens de MEV das superfícies de topo (camadas seletiva) das membranas. É possível verificar que as cinco membranas possuem poros na superfície e as três membranas derivadas de celulose apresentam certa semelhança, diferentes das membranas de PES e Teflon. A partir das imagens e da sua análise utilizando os softwares “ImageJ” e MATLAB, os poros das membranas foram identificados e seu tamanho e distribuição de tamanhos determinados.

Figura 8 – Imagens de MEV da superfície das membranas em diferentes magnificações.



Fonte: O autor.

4.2.1 Diâmetros dos poros obtidos pelo software ImageJ

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos ao examinar as imagens de MEV pelo software ImageJ. Ao fazer a análise dos dados, notou-se que, de maneira geral, a média dos diâmetros se aproxima do valor dado pelo fornecedor conforme aumenta a magnificação do MEV. Nota-se que em alguns casos o desvio-padrão é maior que a média; isso pode ter ocorrido porque há uma grande dispersão dos valores obtidos e os valores não seguiram uma distribuição normal.

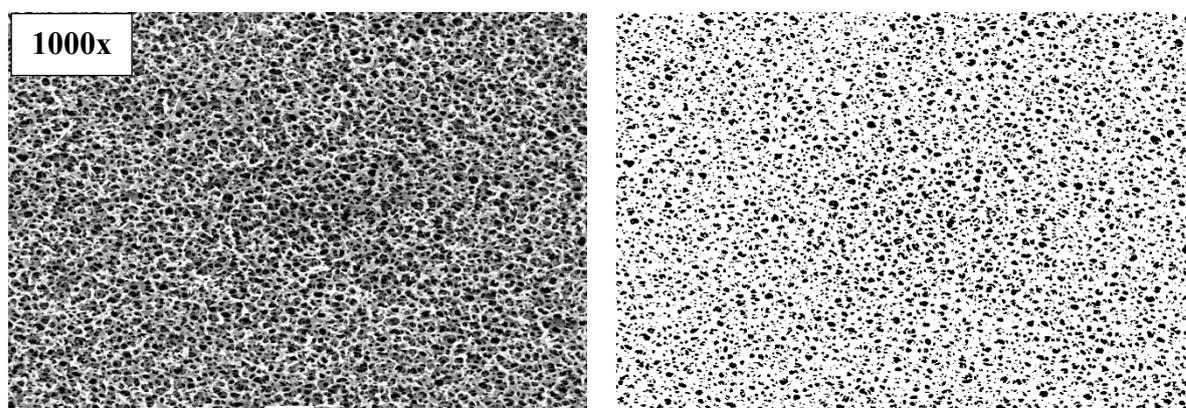
Tabela 2 – Diâmetros dos poros obtidos pelo software ImageJ.

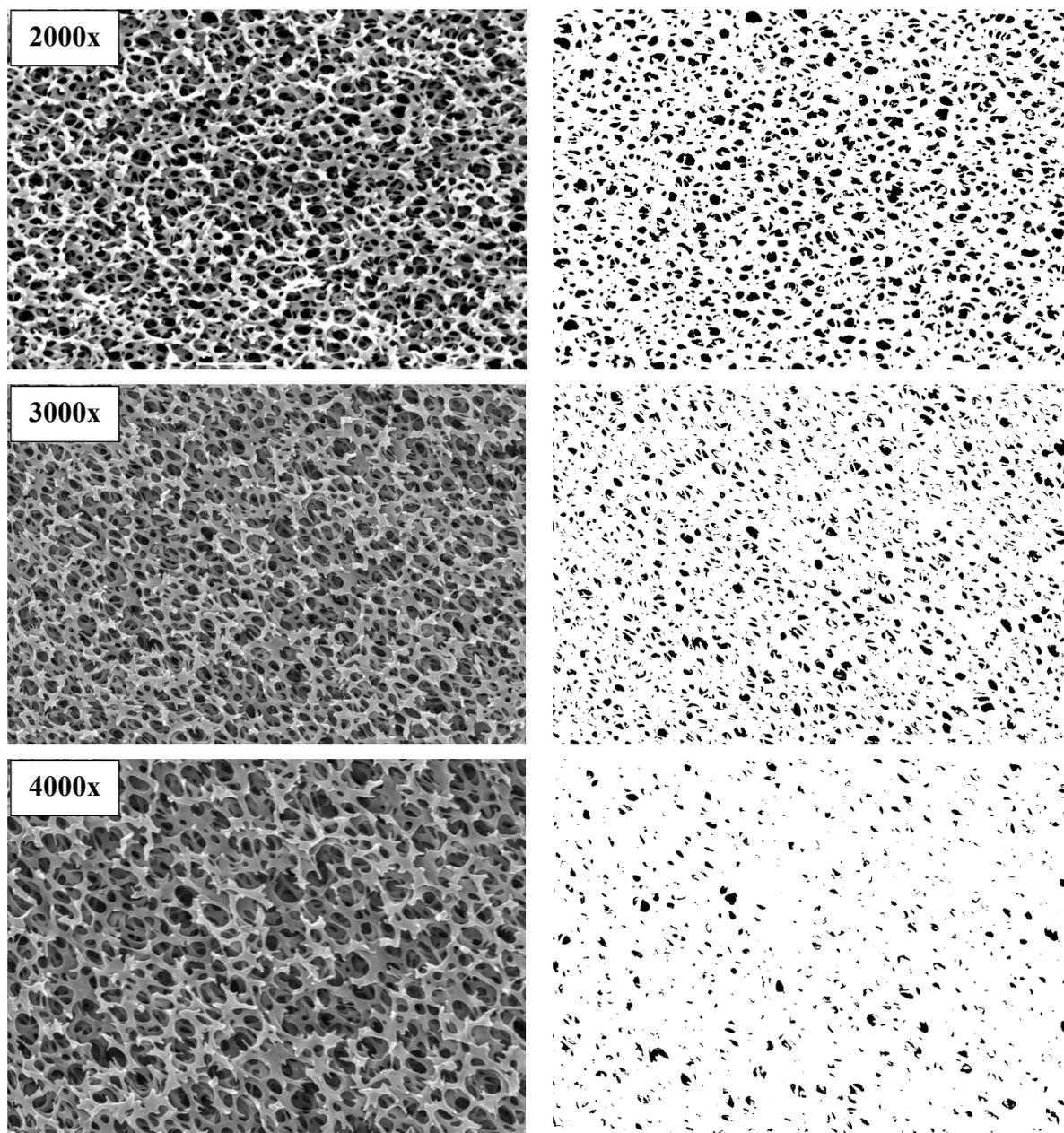
Membrana	1000x	2000x	3000x	4000x
AC 0,20	0,86 ± 0,62	0,71 ± 0,63	0,47 ± 0,31	0,37 ± 0,33
AC 0,45	0,83 ± 1,08	0,32 ± 0,76	0,18 ± 0,50	0,13 ± 0,42
EC 0,20	0,74 ± 0,56	0,39 ± 0,26	0,28 ± 0,19	0,20 ± 0,19
PES 0,45	0,75 ± 0,83	0,62 ± 0,66	0,49 ± 0,25	0,32 ± 0,28
Teflon 0,22	0,69 ± 0,61	0,56 ± 0,52	0,55 ± 0,50	0,28 ± 0,35

Fonte: O autor.

A Figura 9 mostra a conversão da imagem original obtida pelo MEV para a imagem gerada pelo ImageJ para a membrana de acetato de celulose 0,20 µm. Para as outras membranas, as imagens estão localizadas nos Apêndices A a D. Além disso, com o aumento da magnificação ficou mais fácil verificar se existia ou não, poros com tamanhos fora do padrão.

Figura 9 – Imagens de MEV da membrana de acetato de celulose 0,20 µm para diferentes magnificações e sua respectiva representação binária obtida pelo software ImageJ.





Fonte: O autor.

4.2.2 Diâmetros dos poros obtidos pelo software MATLAB

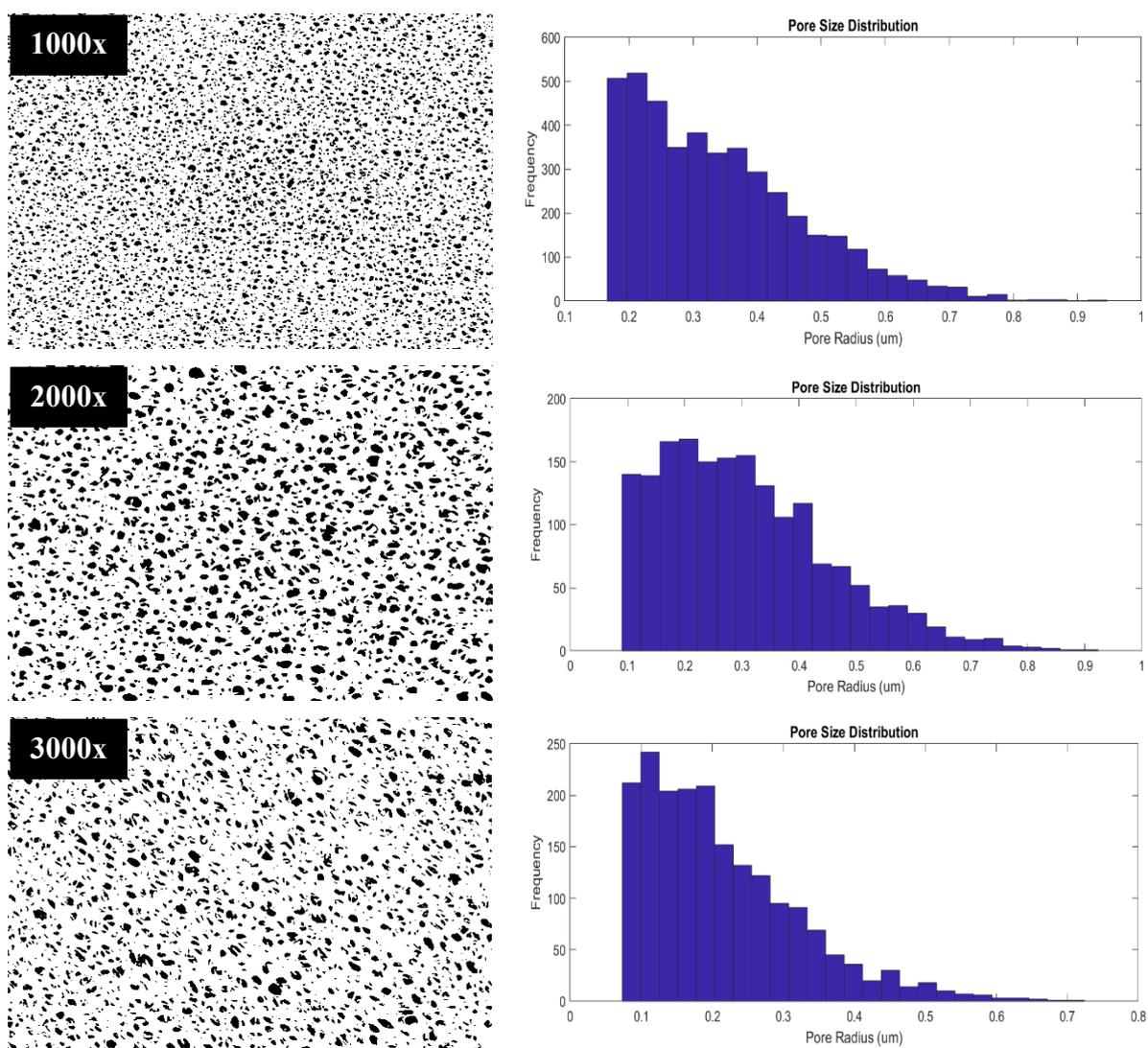
A Tabela 3 mostra os resultados obtidos ao examinar as imagens de MEV pelo software MATLAB. Ao fazer a análise dos dados, nota-se que, de maneira geral, a média dos diâmetros se aproxima do valor fornecido pelo fabricante conforme se aumenta a magnificação do MEV. A Figura 10 mostra a representação binária obtida pelo software e o comportamento da distribuição de tamanho de poros para a membrana AC 020; as representações e os gráficos de distribuição das outras membranas seguiram a mesma tendência, por isso são apresentados nos Apêndices E a G.

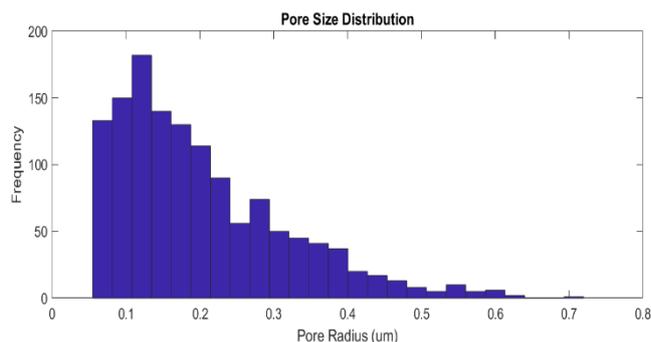
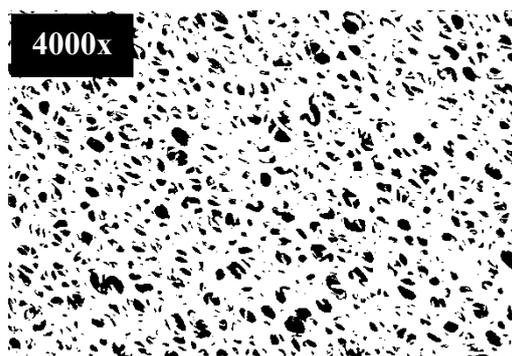
Tabela 3 – Resultado dos diâmetros dos poros obtidos pelo software MATLAB.

Membrana	1000x	2000x	3000x	4000x
AC 0,20	$0,69 \pm 0,13$	$0,61 \pm 0,15$	$0,43 \pm 0,11$	$0,40 \pm 0,12$
AC 0,45	$1,19 \pm 0,34$	$0,99 \pm 0,35$	$0,94 \pm 0,38$	$0,74 \pm 0,37$
EC 0,20	$0,48 \pm 0,06$	$0,33 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,07$	$0,28 \pm 0,07$
PES 0,45	$0,82 \pm 0,22$	$0,65 \pm 0,22$	$0,46 \pm 0,09$	$0,44 \pm 0,09$
Teflon 0,22	$0,60 \pm 0,11$	$0,45 \pm 0,11$	$0,47 \pm 0,13$	$0,42 \pm 0,12$

Fonte: O autor.

Figura 10 – Representação binária e histograma da distribuição do tamanho dos poros para diferentes magnificações da membrana de acetato de celulose 0,20 μm obtida pelo software MATLAB.





Fonte: O autor.

4.2.3 Diâmetros dos poros obtidos pelo método do Ponto de bolha

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos pelas equações (1) e (2). Todos os valores obtidos foram maiores que aqueles informados pelos fabricantes, o que está diretamente relacionado à estrutura das membranas, que apresentam poros totalmente interconectados, e à consideração utilizada pelas equações de poros capilares cilíndricos. Ao comparar os valores obtidos pelas duas equações, nota-se que para primeira, baseada apenas na premissa de poros capilares com seções transversais circulares, erros maiores foram obtidos ao comparar com o tamanho fornecido pelo fabricante. A equação 2 leva em consideração o ângulo de contato entre o líquido e o sólido, que nesse caso foi considerado 0, pois o líquido utilizado foi água e todas as membranas utilizadas, com exceção da membrana de teflon, são membranas hidrofílicas, ou seja, em contato com a água ficavam totalmente molhadas.

Tabela 4 – Resultado dos diâmetros dos poros obtidos pelo ponto de bolha.

Material	ASTM (2011)	BECHHOLD (1908)	Erro ASTM (2011)	Erro BECHHOLD (1908)
AC 0,2	0,59	0,41	195%	105%
AC 0,45	1,64	1,13	264%	152%
EC 0,22	0,61	0,34	178%	52%
PES 0,45	0,72	0,50	59%	10%

Fonte: O autor.

Sendo assim, a equação de Bechhold (1908) apresentou melhores resultados, com erros percentuais menores e valores mais próximos ao valor nominal do fabricante. Por fim, a consideração que os poros são capilares com seções transversais circulares utilizada pelo método ASTM é uma consideração grosseira para as membranas de microfiltração estudadas

nesse trabalho, um vez que por meio das imagens da seção transversal, fica claro que os poros não são capilares.

Algumas limitações puderam ser notadas ao realizar os experimentos. Utilizar uma célula transparente é importante para observação das bolhas. Além disso, o método demonstra fácil extravasamento da água, com uma difícil vedação total do sistema. Se cuidados não forem tomados para a perfeita vedação, a pressão relativa ao ponto de bolha pode ser menor que a aquela realmente necessária para formar a primeira bolha.

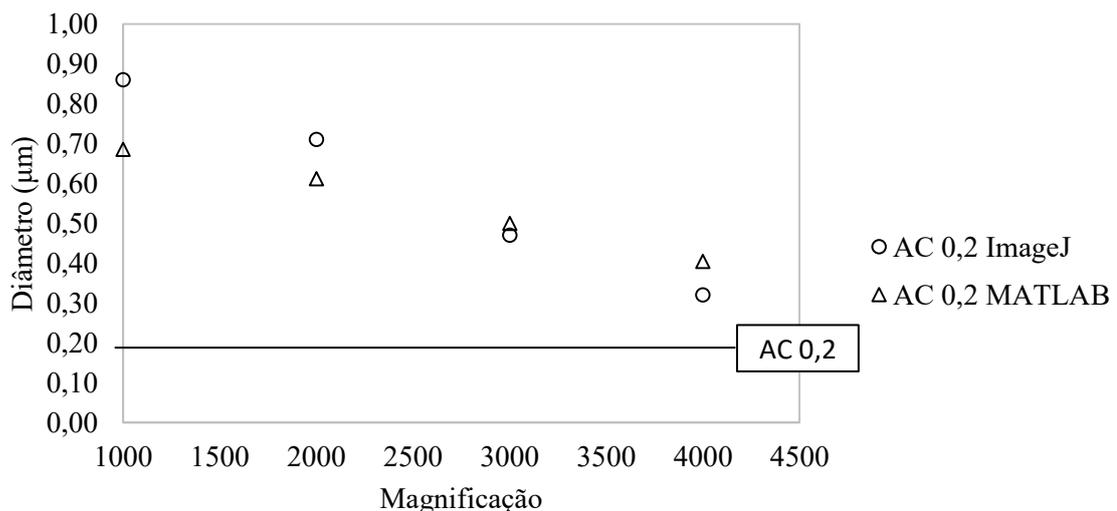
4.3 Comparação dos resultados obtidos por software

A seguir serão mostrados resultados comparativos entre os softwares ImageJ e MATLAB para cada uma das membranas estudadas.

4.3.1 Acetato de celulose 0,20 μm

Através da Figura 11, nota-se que para magnificações inferiores a 3000 vezes, o software MATLAB foi mais eficiente, enquanto para magnificações superiores a 3000 vezes, o ImageJ forneceu resultados mais próximos do resultado esperado. Além disso, nota-se que para ambos os softwares, o aumento da magnificação aproximou o diâmetro do poro ao diâmetro real (diâmetro do fornecedor).

Figura 11 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de AC 0,2 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.

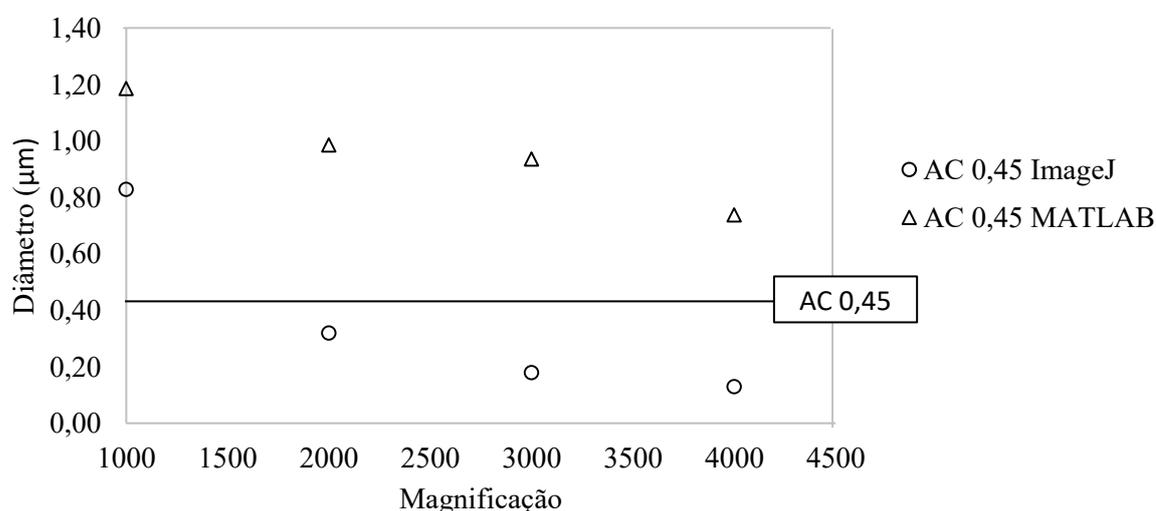


Fonte: O autor.

4.3.2 Acetato de celulose 0,45 μm

Pela Figura 12, nota-se que para todas magnificações analisadas, o software MATLAB foi menos preciso em relação ao ImageJ. Para o MATLAB, o aumento da magnificação aproximou o diâmetro do poro ao diâmetro nominal (diâmetro do fornecedor) enquanto para o ImageJ, o aumento da magnificação fez com que o diâmetro obtido fosse inferior ao fornecido pelo fabricante. Analisando as imagens da vista superior das membranas de AC 0,45, viu-se que ela possui duas camadas seletivas, dificultando a percepção dos softwares da presença ou ausência de poros.

Figura 12 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de AC 0,45 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.

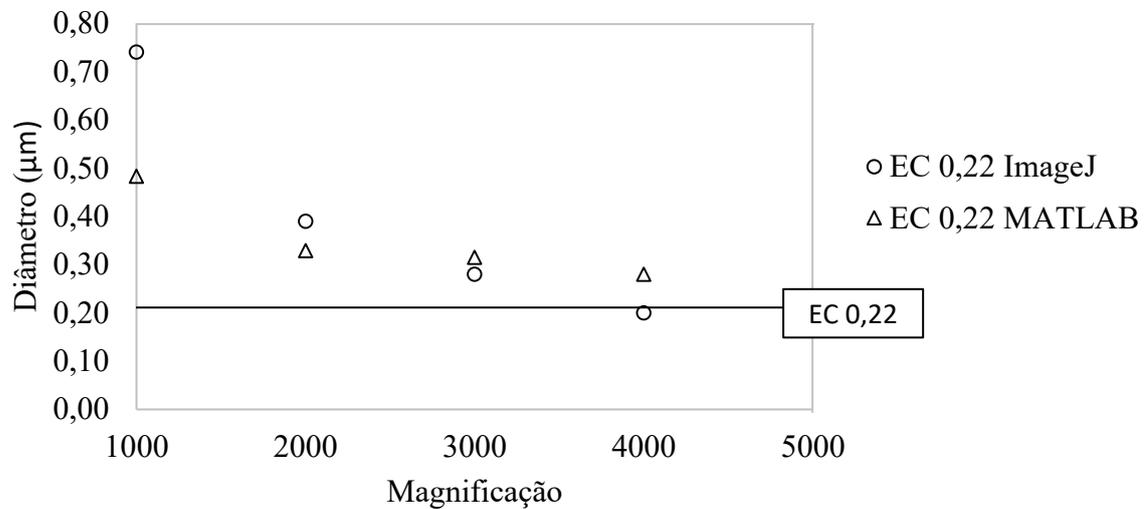


Fonte: O autor.

4.3.3 Éter de celulose 0,22 μm

Pela Figura 13, nota-se que, de maneira análoga à membrana de acetato de celulose de 0,2 μm , para magnificações entre 2000 a 3000 vezes, o software MATLAB foi mais eficiente, mas que para magnificações superiores a 3000 vezes, o ImageJ forneceu resultados mais próximos do resultado esperado. Além disso, observou-se que para ambos os softwares, o aumento da magnificação aproximou o diâmetro do poro ao diâmetro real. Para uma magnificação de 4000 vezes e analisando a imagem através do software ImageJ, nota-se que o valor obtido se aproxima com muita exatidão do valor fornecido pelo fabricante.

Figura 13 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de EC 0,22 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.

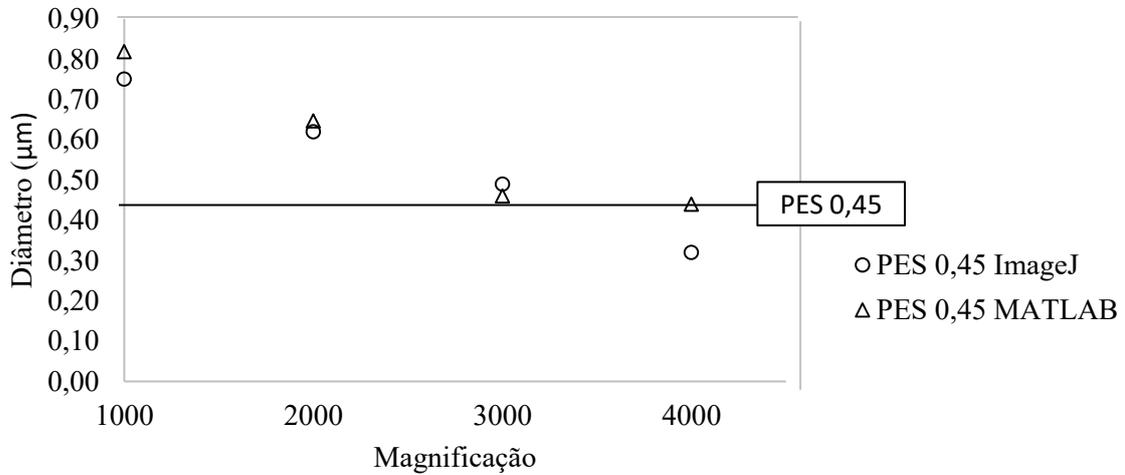


Fonte: O autor.

4.3.4 Polietersulfona 0,45 μm

Através da figura 14, observa-se que para ambos os softwares, o aumento da magnificação aproximou o diâmetro do poro ao diâmetro nominal. Diferente dos casos anteriores, o MATLAB se mostrou mais eficiente. Apesar da análise para 4000 vezes pelo ImageJ resultar em um diâmetro menor, o resultado obtido pelo MATLAB ficou mais próximo da linha do diâmetro do poro fornecido pelo fabricante. Além disso, nota-se que os pontos experimentais obtidos pelo software MATLAB tendem a se estabilizar próximo a linha de 0,45 μm , diâmetro esse, fornecido pelo fabricante.

Figura 14 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de PES 0,45 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.

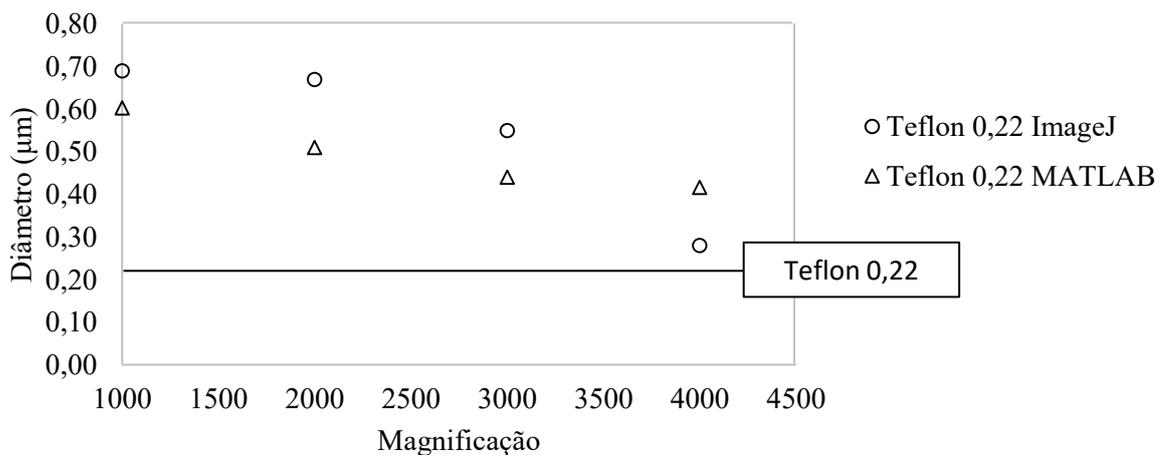


Fonte: O autor.

4.3.5 Teflon 0,22 μm

A Figura 15 mostra que mais uma vez, para magnificações até 3000, o software MATLAB foi mais eficiente, mas que para magnificações superiores a 4000 vezes, o ImageJ obteve resultados mais próximos do esperado. Além disso, notou-se que para ambos os softwares, o aumento da magnificação aproximou o diâmetro do poro ao diâmetro nominal.

Figura 15 – Comparação dos diâmetros dos poros obtidos das membranas de Teflon 0,22 μm pelos softwares ImageJ e MATLAB para diferentes magnificações.



Fonte: O autor.

De maneira geral, pode-se dizer que ambos os softwares são bons para realizar a análise do tamanho de poros e o melhor aumento foi próximo a 3000 vezes. Ambos trabalham

com escala de cinza para converter a imagem para binário (escala de preto e branco), mas em alguns casos, os poros não ficavam bem definidos, dificultando no momento de mensurar o tamanho dos poros. Uma diferença notável encontrada nos softwares foi que o software ImageJ apresentava uma interface na qual o usuário poderia fazer um ajuste do que é, e do que não é poro, chamada de “*threshold*”. Assim, os resultados não ficavam dependentes apenas do algoritmo, levando em consideração a percepção humana.

5 CONCLUSÃO

O desdobramento do presente estudo possibilitou o entendimento, de maneira geral, sobre os processos de separação por membranas, em específico, o processo de microfiltração e suas aplicações dentro da indústria de alimentos. Além disso, também permitiu uma pesquisa para obter dados em torno do teste do ponto de bolha de membranas de microfiltração de diversos materiais, teste esse utilizado como um método alternativo, barato e “green” para determinar o diâmetro dos poros. Além do teste do ponto de bolha, o presente trabalho possibilitou a análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura através de softwares como ImageJ e MATLAB e também a utilização de equações teóricas.

Ao conceituar microfiltração no âmbito da indústria de alimentos, notou-se o quão vasto é o campo dos processos de separação por membranas e suas aplicações. Esse tipo de processo tem demonstrado alta eficiência e tem ganhado cada vez mais importância nos processos de indústrias de vários segmentos. Os PSM possuem vantagens em comparação com os métodos alternativos, pois mantem as características do produto, são mais econômicos (em relação ao consumo de energia) e podem ser utilizados para garantir a segurança alimentar.

Estudando diferentes métodos para determinação do tamanho dos poros, percebeu-se que cada método possui vantagens, desvantagens e algumas limitações em relação ao outro. O teste do ponto de bolha pode ser considerado o método mais simples para determinação do tamanho dos poros, mas não é utilizado como uma metodologia “oficial” para determinar tal característica. Com um equipamento simples, o procedimento experimental necessita apenas de água e ar comprimido, além da membrana. Entretanto, pode-se concluir que as medidas de ponto de bolha de membranas que apresentam estrutura de poros interconectados ficam relativamente diferentes daquelas que seriam reais.

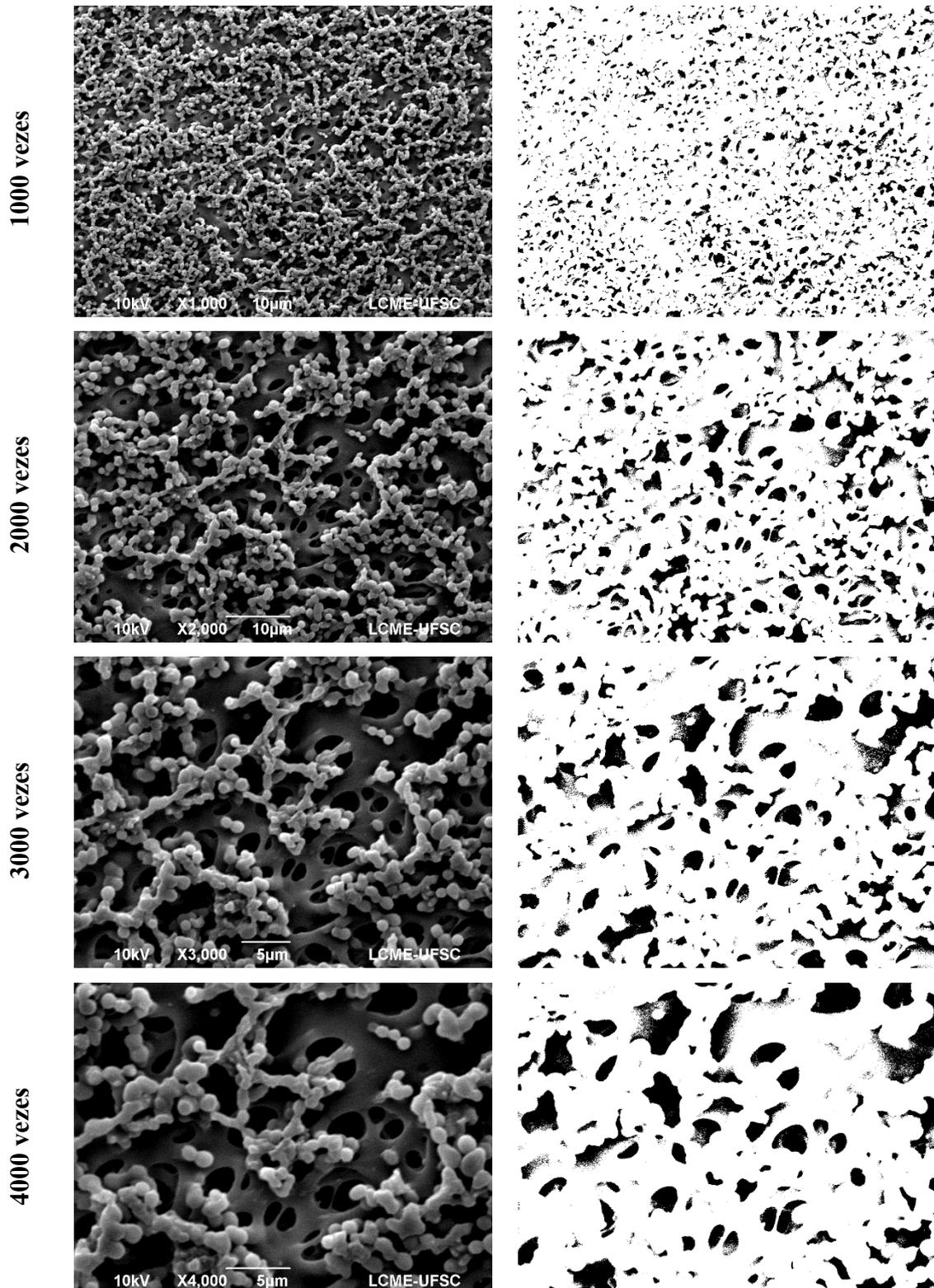
A morfologia da membrana foi obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da membrana. As imagens foram de fácil análise e de maneira geral, as membranas estudadas foram consideradas membranas porosas e isotrópicas. A utilização dos softwares para fazer a análise MEV foi de extrema importância para o trabalho. De maneira geral, o software ImageJ forneceu melhores resultados para as membranas de 0,22 μm e 0,20 μm , enquanto o software MATLAB forneceu melhores resultados para as membranas de 0,45 μm . Além disso, os resultados foram ganhando precisão conforme a magnificação foi aumentada.

O estudo realizado com base no teste do ponto de bolha contribuiu para mostrar que esse teste é ainda limitado, justificado pelos erros com altos percentuais. O teste parece ser mais

interessante para avaliar membranas comprometidas, pois conseguiria identificar de uma maneira não tão complexa, o local onde ocorreu o comprometimento, sendo assim, esse ponto pode ser isolado do módulo para recuperação. Embora o ponto de bolha seja um teste comum para medir a integridade de uma membrana, sua principal desvantagem é sua dependência da sensibilidade do observador detectar a liberação da primeira bolha de gás. Por fim, o estudo demonstrou que, de maneira geral, o software ImageJ obteve os melhores resultados em comparação ao algoritmo implementado no MATLAB.

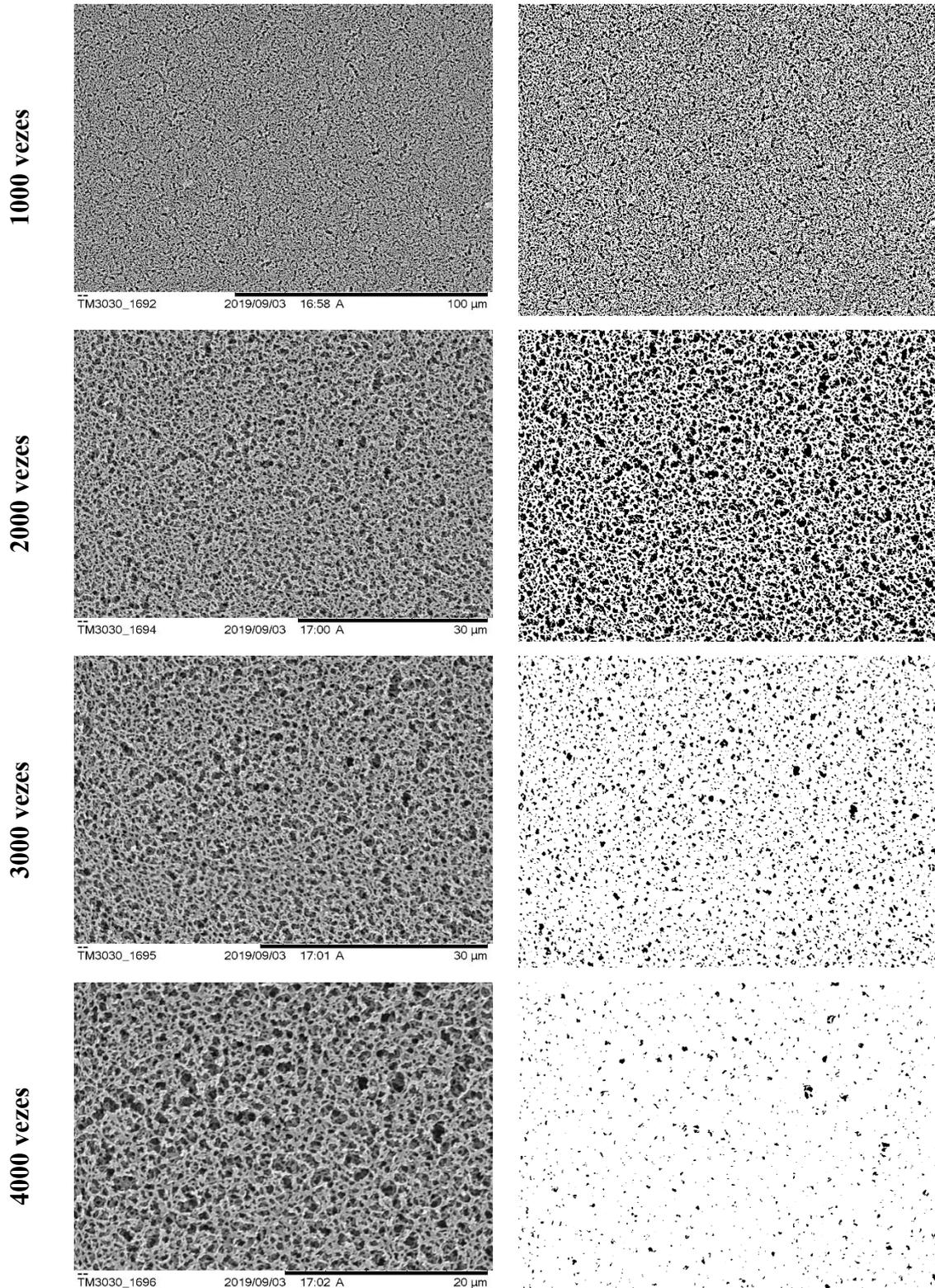
APÊNDICE A

IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE 0,45 μm PARA DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES E SUA RESPECTIVA REPRESENTAÇÃO BINÁRIA OBTIDA PELO SOFTWARE IMAGEJ.



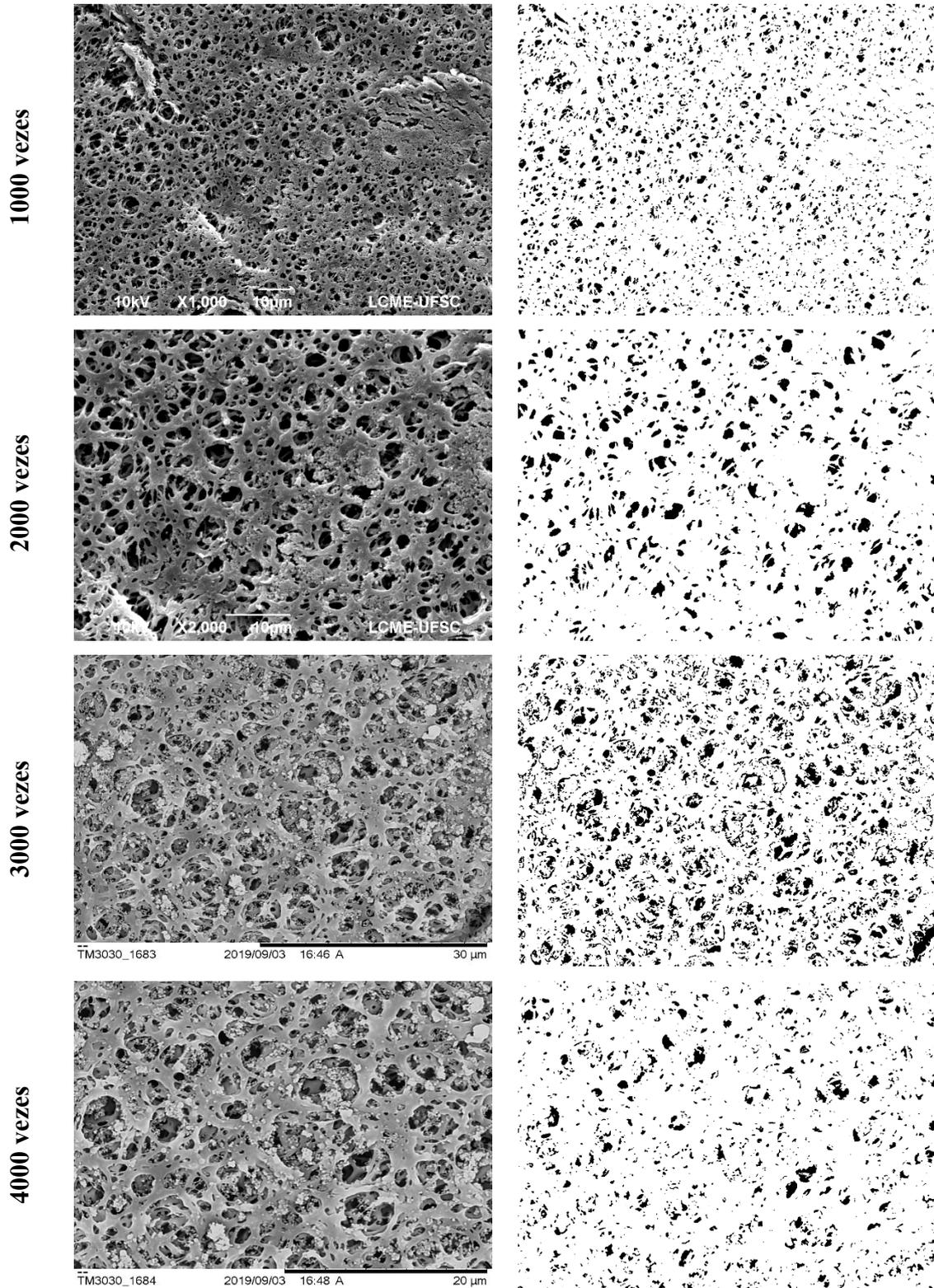
APÊNDICE B

IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA DE ÉTER DE CELULOSE 0,22 μm PARA DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES E SUA RESPECTIVA REPRESENTAÇÃO BINÁRIA OBTIDA PELO SOFTWARE IMAGEJ.



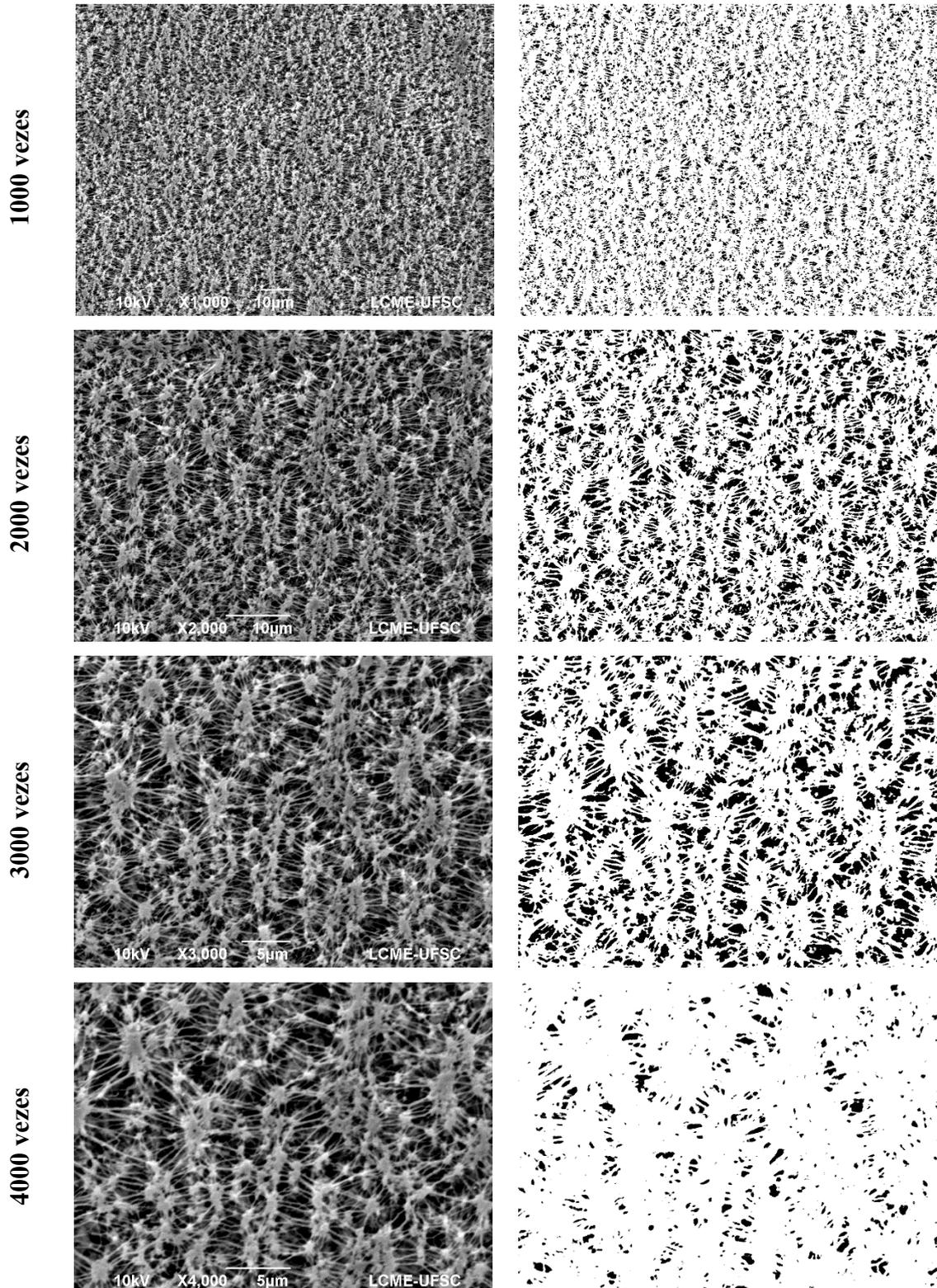
APÊNDICE C

IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA DE POLIETERSULFONA 0,45 μm PARA DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES E SUA RESPECTIVA REPRESENTAÇÃO BINÁRIA OBTIDA PELO SOFTWARE IMAGEJ.



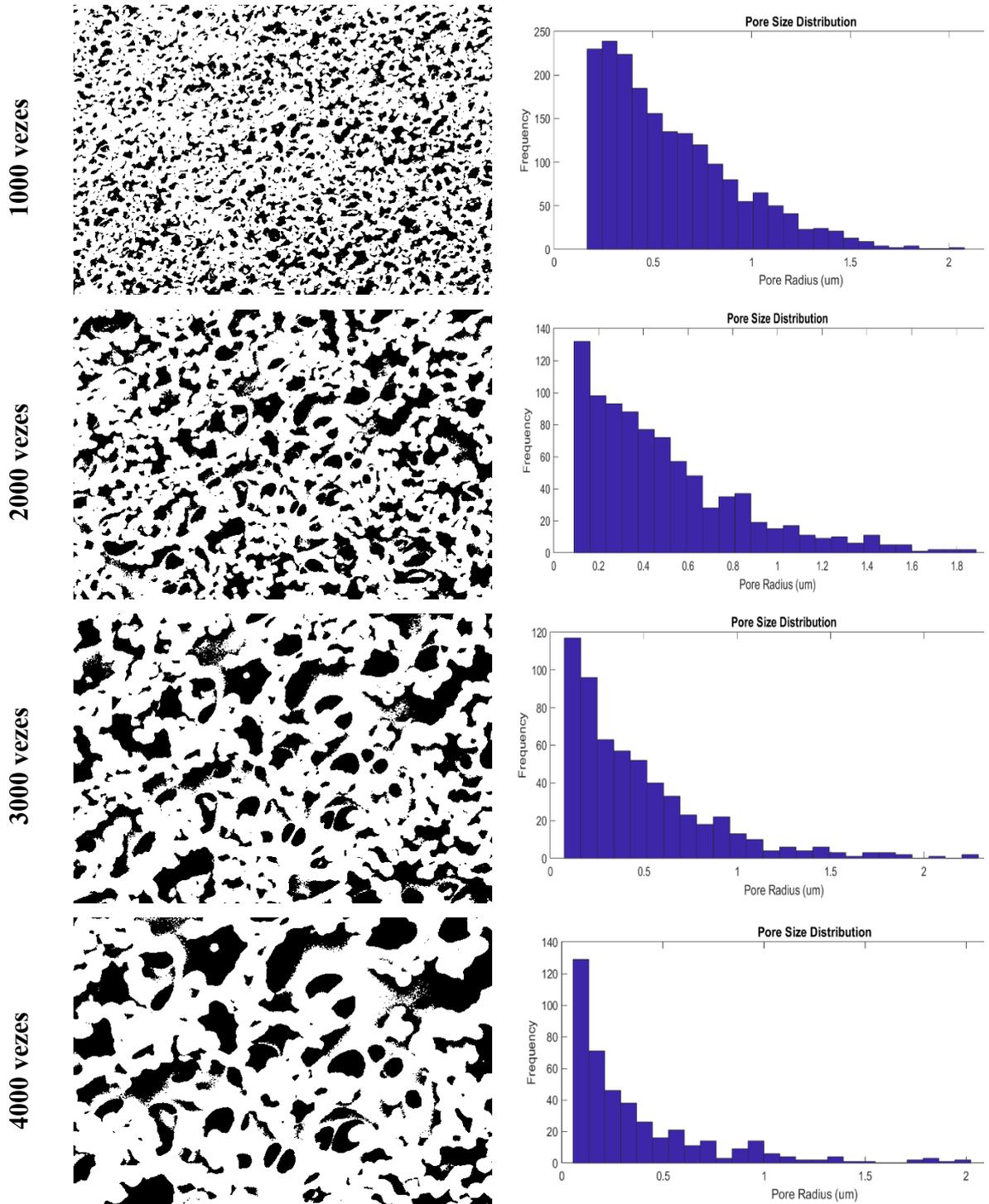
APÊNDICE D

IMAGENS DE MEV DA MEMBRANA DE TEFLON 0,22 μm PARA DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES E SUA RESPECTIVA REPRESENTAÇÃO BINÁRIA OBTIDA PELO SOFTWARE IMAGEJ.



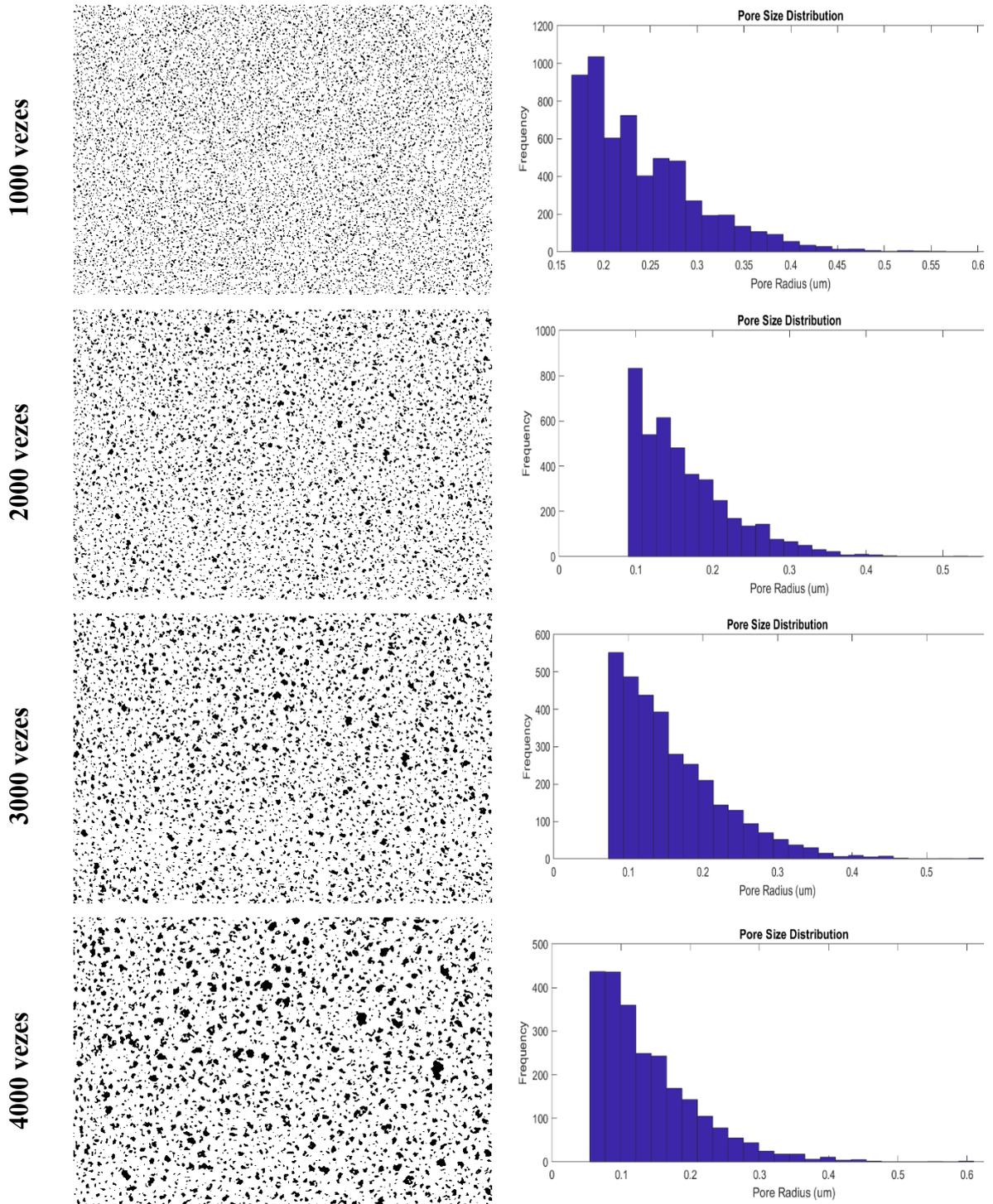
APÊNDICE E

REPRESENTAÇÃO BINÁRIA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS PARA DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE 0,45 μ m OBTIDA COM O SOFTWARE MATLAB.



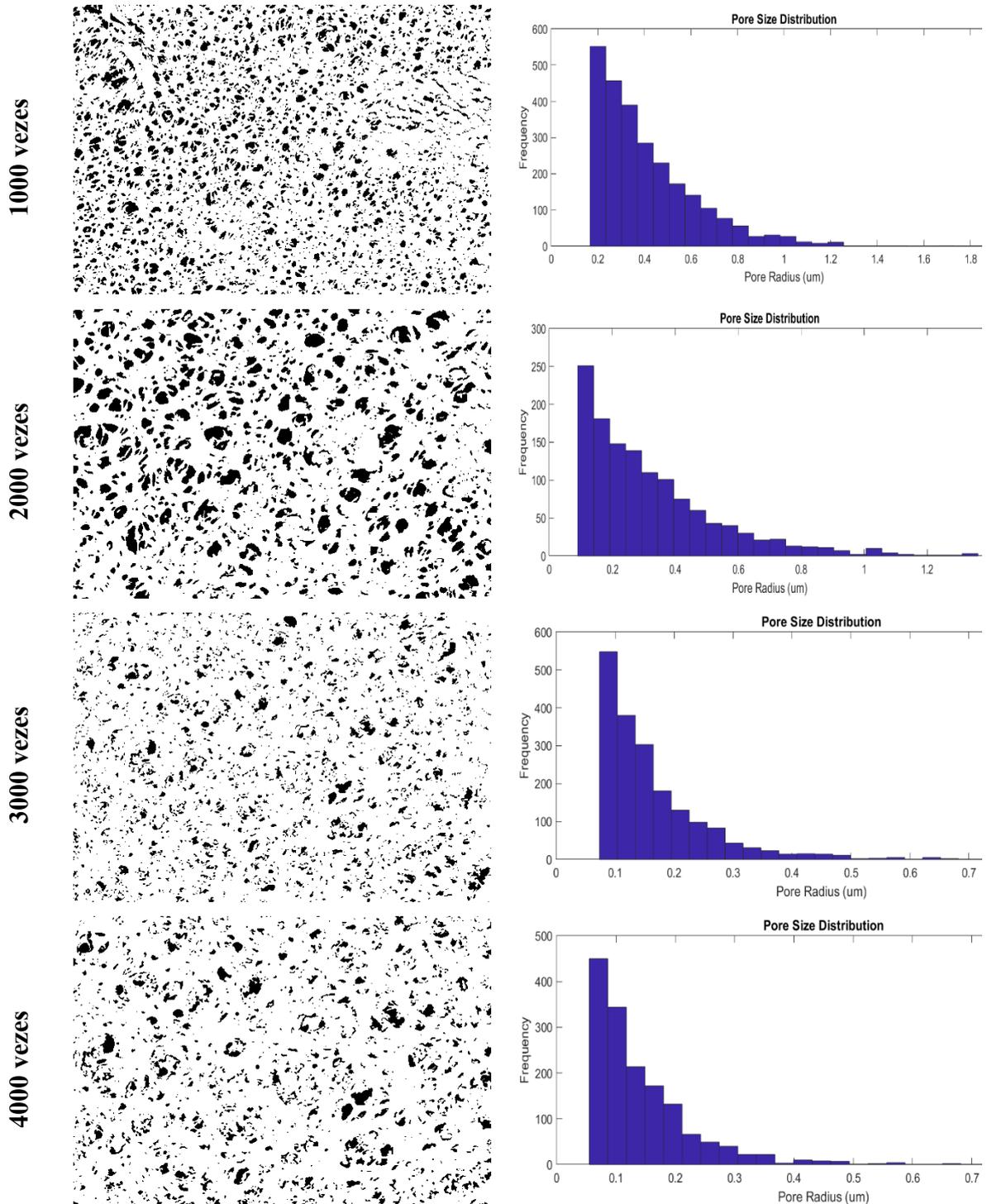
APÊNDICE F

REPRESENTAÇÃO BINÁRIA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS PARA DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MEMBRANA DE ÉTER DE CELULOSE $0,22\mu\text{m}$ OBTIDA COM O SOFTWARE MATLAB.



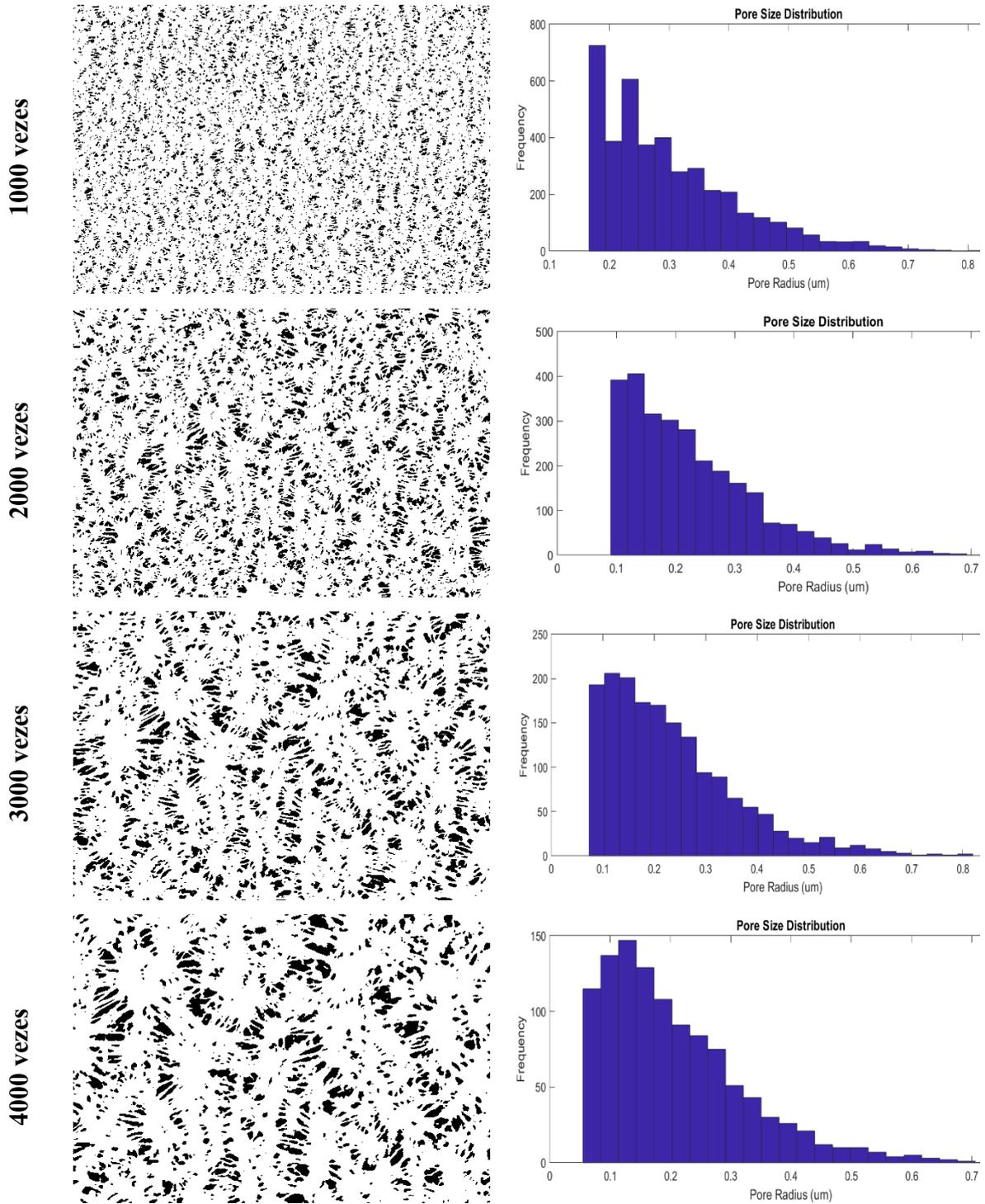
APÊNDICE G

REPRESENTAÇÃO BINÁRIA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS PARA DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MEMBRANA DE POLIETERSULFONA $0,45\mu\text{m}$ OBTIDA COM O SOFTWARE MATLAB.



APÊNDICE H

REPRESENTAÇÃO BINÁRIA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS PARA DIFERENTES MAGNIFICAÇÕES DA MEMBRANA DE TEFLON 0,22 μm OBTIDA COM O SOFTWARE MATLAB.



APÊNDICE I

ALGORITMO UTILIZADO PARA EXECUTAR O ALGORITMO DO APÊNDICE J E ANÁLISAR O TAMANHO DOS POROS DE CADA MEMBRANA PARA CADA MAGNIFICAÇÃO DE MANEIRA AUTOMÁTICA.

```

Files = ["1000.tif","2000.tif","3000.tif","4000.tif"];
resolutions = [1/10.2,1/18.8,1/19.3,1/23.0667,1/30.9,1/38.4];
dirs=["AC022","AC045","EC022","PES045","Teflon022"];
for i=1:5
    for j=1:4
        try
            % Open file
            Resolution = resolutions(j);
            File_Name = strcat(dirs(i),'\\',files(j));
            File_Name = convertStringsToChars(File_Name);
            [Porosity,Average_Pore_radius,Standard_Deviation_of_Pore_radius]
= SEM_Porosity(File_Name,Resolution);
            % Export data
            Header = ["Porosity","Average pore radius (um)", "Standard deviation of pore radius
(um)"];
            Data = [Porosity, Average_Pore_radius, Standard_Deviation_of_Pore_radius];
            fileID = fopen([File_Name(1:end-4) '_results.txt'],'w');
            fprintf(fileID,'%s %s %s \n',header);
            fprintf(fileID,'%f %f %f \n',data);
            fclose(fileID);
            % Print successful
            text=["Successful for file" files(j) "in directory" dirs(i)];
            fprintf('%s %s %s %s \n', text(:));
            close all
            catch except
                text=["No file" files(j) "in directory" dirs(i)];
                fprintf('%s %s %s %s \n', text(:));
            end
        end
    end
end

```

APÊNDICE J

ALGORITMO IMPLEMENTADO NO SOFTWARE MATLAB UTILIZADO PARA ANÁLISE DO TAMANHO DOS POROS DE MEMBRANAS.

```
function [Porosity,Average_Pore_radius,Standard_Deviation_of_Pore_radius] =
SEM_Porosity(File_Name,Resolution)
% File_Name='nomedoarquivo.jpg';
% Resolution=0.459; % micron/pixel
N=4; % Number of intensity levels in the image, % if you think that the result porosity is
overestimated, just increase this number and vice versa, it accepts integers
A=imread(File_Name);
if ndims(A)==3; B=rgb2gray(A); else; B=rgb2gray( repmat(A, [1 1 3])); end
level = multithresh(B,N);
C= imquantize(B,level);
RGB1 = label2rgb(B);
imwrite(RGB1,[File_Name(1:end-4) '_Depth Map.png']);
P=zeros(size(C));
for I=1:size(C,1)
    for J=1:size(C,2)
        if C(I,J)==1
            P(I,J)=1;
        end
    end
end
P=1-P;
P=bwmorph(P,'majority',1);
imwrite(P,[File_Name(1:end-4) '_Binary Segmentation.png']);
Conn=8;
[s1,s2]=size(P);
D=-bwdist(P,'cityblock');
B=medfilt2(D,[3 3]);
B=watershed(B,Conn);
Pr=zeros(s1,s2);
```

```

for I=1:s1
    for J=1:s2
        if P(I,J)==0 && B(I,J)~=0
            Pr(I,J)=1;
        end
    end
end
Pr=bwareaopen(Pr,9,Conn);
[Pr_L,Pr_n]=bwlabel(Pr,Conn);
RGB2 = label2rgb(Pr_L,'jet','white','shuffle');
imwrite(RGB2,[File_Name(1:end-4) '_Pore Space Segmentation.png']);
V=zeros(Pr_n,1);
for I=1:s1
    for J=1:s2
        if Pr_L(I,J)~=0
            V(Pr_L(I,J))=V(Pr_L(I,J))+1;
        end
    end
end
SP=4*pi*sum(sum(Pr))/(sum(sum(bwperim(Pr,4))))^2;
X=Resolution.*(V./pi).^5; % Pore radius
Porosity=1-mean(P(:));
Average_Pore_radius=mean(X); % micron
Standard_Deviation_of_Pore_radius=std(X); % micron figure;
subplot(2,3,1); imshow(A); title('Original SEM Image');
subplot(2,3,2); imshow(RGB1); title('Depth Map');
subplot(2,3,3); imshow(P); title('Binary Segmentation');
subplot(2,3,4); imshow(RGB2); title('Pore Space Segmentation');
annotation('textbox',[0 .9 .1 .1], 'String', [ 'Porosity = ' num2str(Porosity) ' (fraction)']);
subplot(2,3,5:6); hist(X,25); xlabel('Pore Radius (um)'); ylabel('Frequency'); title('Pore Size
Distribution');
set(gcf, 'Position' , get(0, 'Screensize' ));
saveas(gcf,[File_Name(1:end-4) '_figs.png'])
end

```

REFERÊNCIAS

- AMZIANE, S. et al. **Bio-aggregates Based Building Materials**. [s.l: s.n.]. v. 23
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test. **Astm**, v. 03, n. Reapproved 2011, p. 1–7, 2011.
- BAKER, RICHARD W. **Membrane Technology and Applications, 2nd Edition**. [s.l: s.n.].
- BAKER, R. W. **BAKER_ RW - Membrane Technology and Applications - 3rd edition.pdf**. [s.l: s.n.].
- BANERJEE, P. et al. **Membrane technology**. [s.l: s.n.].
- CHEN, G. Q. et al. **Membrane Separations in the Dairy Industry**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.
- CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 1998.
- CUI, Z. F.; MURALIDHARA, H. S. (EDS.). **Membrane Technology - A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing**. [s.l.] Else, 2010.
- CUPERUS, F. P.; NIJHUIS, H. H. Applications of membrane technology to food processing. **Trends in Food Science & Technology**, v. 4, n. September, p. 277–282, 1993.
- DELCOLLE, R. Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial. 2010.
- EZEAKACHA, C. P. et al. Integrated image processing and computational techniques to characterize formation damage. **Proceedings - SPE International Symposium on Formation Damage Control**, v. 2018- Febru, 2018.
- GITIS, V.; ROTHENBERG, G. **GITIS_ V - Ceramic membranes- New opportunities and practical applications.pdf**. [s.l: s.n.].
- GUEDES, T. L. TRATAMENTO DE ÁGUA DE CHUVA ATRAVÉS DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL. v. 7, n. June, p. 1–25, 2012.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas PERMEAÇÃO DE GASES**. [s.l: s.n.].
- HAYASHI, K.; DOUHARA, K.; KASHINO, G. Evaluation of the bubble point test of a 0.22- μm membrane filter used for the sterilizing filtration of PET radiopharmaceuticals. **Annals of Nuclear Medicine**, v. 28, n. 6, p. 586–592, 2014.
- HERNÁNDEZ, A. et al. Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method. **Journal of Membrane Science**, v. 112, n. 1, p. 1–12, 1996.
- Improved accuracy in bubble point measurement. **Filtration + Separation**, v. 54, n. 4, p. 38–41, 2018.
- JEANMONOD, D. J. et al. We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 % Control of a Proportional Hydraulic System. **Intech open**, v. 2, p. 64, 2018.
- KULOZIK, U. **Ultra- and Microfiltration in Dairy Technology**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.
- KULOZIK, U.; KERSTEN, M. Fraktionieren von Proteinen mittels Mikrofiltration. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 73, n. 12, p. 1622–1625, 2001.
- LUBELLI, B. et al. Cryo-FIB-SEM and MIP study of porosity and pore size distribution of bentonite and kaolin at different moisture contents. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 358–365, 2013.

MCGUIRE, K. S.; LAWSON, K. W.; LLOYD, D. R. Pore size distribution determination from liquid permeation through microporous membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 99, n. 2, p. 127–137, 1995.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2a. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996.

RABBANI, A.; SALEHI, S. Dynamic modeling of the formation damage and mud cake deposition using filtration theories coupled with SEM image processing. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 42, p. 157–168, 2017.

REICHEL, G. Bubble point measurements on large areas of microporous membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 60, n. 2–3, p. 253–259, 1987.

SABOYA, L.; MAUBOIS, J. Current developments of microfiltration technology in the dairy industry [Review] . **Lait** , v. 80, n. 6, p. 541–553, 2000.

SASTRE, A. K. P. S. S. H. R. A. M. **Handbook of Separations Membrane Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications**. [s.l: s.n.].

SHIGIDI, I. M. T. A.; A. A study of the bubble point test for membrane characterisation. [s.l: s.n.].

SINGH, R.; PURKAIT, M. K. **Microfiltration Membranes**. [s.l: s.n.].

SOKOLOV, P. A. et al. FibrilJ: ImageJ plugin for fibrils' diameter and persistence length determination. **Computer Physics Communications**, v. 214, p. 199–206, 2017.

TYLKOWSKI, B.; TSIBRANSKA, I. Overview of main techniques used for membrane characterization. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 50, n. 1, p. 3–12, 2015.

UROŠEVIĆ, T. et al. Recent developments in microfiltration and ultrafiltration of fruit juices. **Food and Bioproducts Processing**, v. 106, p. 147–161, 2017.

WENTEN, I. G. et al. The Bubble Gas Transport Method. In: **Membrane Characterization**. [s.l.] Elsevier B.V., 2017. p. 199–218.

ZOIA, G. et al. Pore Size and Pore-Size Distribution in Microfiltration Membranes. **Separation Science and Technology**, v. 26, n. 10–11, p. 1315–1327, 2007.