

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE *FOULING* EM MEMBRANA PREPARADA COM POLISSULFONA E POLIETERSULFONA

Jorge Junior Tonel (*), Bruno Henrique Krug, Daniela Estelita Goes Trigueros, Leila Denise Fiorentin Ferrari, Aparecido Nivaldo Módenes

* Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo. E-mail: jorgetonel5@gmail.com

RESUMO

Este trabalho apresenta a avaliação de parâmetros morfológicos, superficial e de transporte em membrana polimérica fabricada pela técnica de inversão de fases em filtração de um contaminante, o ácido tânico. Para tal, confeccionou-se a membrana constituída (% m/m) de 16,4 % de polietersulfona (PES); 5,0% de polissulfona (PSU); 3,0% de NaCl; e 75,6% do solvente N,N-Dimetilformamida (DMF) pelo método de inversão de fases em banho de não solvente. Verificou-se a influência de condições operacionais, tais como a pressão de filtração e a concentração inicial de ácido tânico em solução sobre o fluxo permeado e o percentual de *fouling* da membrana, isto é, o grau de entupimento de seus poros, durante a permeação de ácido tânico em solução. Os resultados mostraram que a matriz polimérica apresenta caráter hidrofílico, a partir das caracterizações realizadas em relação a absorção de água ($\omega=107\%$), porosidade ($\varepsilon=48\%$) e ângulo de contato ($\theta=74^\circ$). A filtração de ácido tânico indicou a dependência do *fouling* da membrana com os parâmetros operacionais, pressão de filtração e concentração inicial de contaminante em solução. Observou-se um comportamento sinérgico da concentração inicial do soluto sobre o *fouling* da membrana, a medida em que soluções mais concentradas de ácido tânico acarretaram em um maior grau de entupimento dos poros. Em contrapartida, o parâmetro pressão de filtração apresentou comportamento antagônico ao *fouling* da membrana, tendo em vista que ao aumentar-se a magnitude da força motriz do processo, o grau de entupimento dos poros reduziu. Os resultados indicaram como a avaliação em conjunto de parâmetros morfológicos, superficial e de transporte auxiliam na busca de condições de operação favoráveis à filtração do contaminante ácido tânico.

PALAVRAS-CHAVE: Membrana polimérica, caracterização, ácido tânico, *fouling*.

INTRODUÇÃO

O aumento da produtividade industrial, dos avanços tecnológicos e, conseqüentemente, da quantidade de compostos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, refletem diretamente na necessidade de gerenciamento e tratamento dos efluentes constituídos por diferentes tipos de poluentes.

Entre os compostos presentes nestes efluentes encontram-se os taninos, que são polifenóis solúveis em água e de ocorrência natural em plantas, derivados do ácido gálico e do ácido tânico. A presença de taninos no efluente apresenta duas inconveniências: por um lado implica em perda econômica, tendo em vista que esse composto poderia ser reciclado e reutilizado no processo; por outro lado, implica em problemas associados com poluição ambiental (He *et al.*, 2007).

Os fenóis possuem uma concentração máxima permitida de descarte, isto é, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente podem ser lançados em corpos hídricos receptores caso obedeçam ao limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis (CONAMA/430, 2011). Tendo isso em vista, ressalta-se a importância do estudo e avaliação de métodos de tratamentos de água residuárias que contenham taninos e compostos fenólicos diversos.

Neste contexto, diferentes métodos têm sido utilizados e estudados no sentido de minimizar os problemas ocorridos em virtude do excesso de taninos em efluentes tais como adsorção (Oćwieja *et al.*, 2015), eletrocoagulação (Hassoune *et al.*, 2017), processos de oxidação Fenton (Kalyanaraman *et al.*, 2015) e filtração com membranas (Giacobbo *et al.*, 2015). Estes estudos apresentam as diversas técnicas que vêm sendo empregadas atualmente, algumas com alto potencial de remoção de poluentes, enquanto outras geram resíduos e subprodutos recalcitrantes, os quais requerem tratamento posterior. Os processos de separação por membranas apresentam as vantagens de serem tecnologias consideradas limpas para tratar efluentes constituídos por taninos, não demandarem muito uso de aditivos químicos e são operações realizadas a temperaturas moderadas e sem ocorrência de mudança de fases (Dasgupta *et al.*, 2015).

OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência da variação da pressão de filtração e da concentração inicial de solução de ácido tânico, bem como das propriedades de transporte envolvidas durante a permeação em membrana polimérica confeccionada pela técnica de inversão de fases, na tentativa de buscar alternativas para tratamento de efluentes constituídos por taninos.

METODOLOGIA

Preparo da membrana polimérica

Os polímeros polietersulfona (PES), polissulfona (PSU) e o NaCl foram colocados em estufa convectiva a 135°C por 3 h. A dispersão polimérica constituída de (PES), (PSU), NaCl nas composições de 16,4; 5 e 3% (m/m), respectivamente, foi homogeneizada com o solvente N,N-Dimetilformamida (DMF) e mantida sob agitação, 100 rpm a 40°C. Em seguida o filme polimérico foi espalhado com o auxílio de um bastão de vidro, sobre o suporte de poliéster-polipropileno fixado em uma placa de vidro, onde permaneceu em repouso por 60 s para a evaporação do solvente DMF. Os filmes poliméricos, com espessura de 0,28 mm, eram mantidos em banho de não-solvente (água) a 40°C por 4 h de contato. Por fim, a membrana era colocada em estufa convectiva a 60°C por 20 h.

Quantificação de ácido tânico

A quantificação colorimétrica de ácido tânico utilizando o reagente reativo para fenol Folin-Ciocalteu foi adaptada de Makkar *et al.* (1993). Para tanto, construiu-se uma curva padrão utilizando solução de ácido tânico (5 – 40 ppm) realizando-se a leitura da absorbância a 775 nm em espectrofotômetro UV-VIS (UV 1800 Shimadzu). Para cada ponto da curva, adicionava-se 0,5 mL de solução de ácido tânico; 1,25 mL de solução de Carbonato de sódio 20% (m/v) e 0,25 mL do reagente Folin-Ciocalteu. Os tubos eram agitados e após 10 min de reação, realizava-se a leitura. A concentração de ácido tânico foi obtida a partir da curva padrão.

Caracterização da membrana

A membrana foi caracterizada quanto ao seu percentual de absorção de água (ω) e porosidade (ϵ). Para tal, estimou-se a diferença percentual de massa seca e úmida da membrana, na qual a massa seca foi determinada após o material ser seco em estufa a 40 °C por 24 h, e a massa úmida após sua imersão em água destilada por 24 h. Os parâmetros ω e ϵ foram estimados de acordo com as equações (1) e (2), respectivamente. A caracterização superficial foi avaliada de acordo com o ângulo de contato (θ) inferido pelo método da gota sésil, no qual uma gota de 5 μ L era depositada sobre a superfície da membrana e capturada sua imagem após 5 segundos de contato. Na sequência a imagem era analisada pelo *software* ImageJ, o qual estimava o ângulo formado entre a gota e a superfície.

$$\omega(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} 100 \quad \text{equação (1)}$$

$$\epsilon(\%) = \frac{M_2 - M_1}{\rho A \delta} 100 \quad \text{equação (2)}$$

sendo ω a absorção de água (%); ϵ a porosidade da membrana (%); M_2 a massa úmida da membrana (g); M_1 a massa seca da membrana (g); ρ a densidade da água na temperatura realizada do ensaio (g cm^{-3}); A a área da membrana (cm^2); e δ a espessura da membrana seca (cm).

Filtração de ácido tânico

Os ensaios de filtração de ácido tânico foram realizados em módulo de filtração *dead end* com capacidade de 300 mL, nas pressões de 1 e 3 bar. Preparou-se soluções de ácido de 10 e 40 mg L^{-1} , sem ajuste de pH, ficando, portanto, a solução na faixa de pH de 5 a 6. O. Todos os testes de permeação foram realizados até a obtenção do fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$) em estado estacionário, com critério de parada de (i) diferença <10% entre os valores experimentais de fluxo calculados no instante “ t ” e “ $t+i$ ”; (ii) fator de compactação (Equação 3) constante <2% para três pontos experimentais consecutivos.

$$\text{FC} = \frac{J_t}{J_{\text{inicial}}} \quad \text{equação (3)}$$

sendo FC o fator de compactação do perfil do fluxo de permeado; J_t ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$) o fluxo de permeado calculado no instante “ t ”; J_p^{inicial} ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$) o fluxo de permeado calculado no instante “ t ” inicial.

Avaliação dos parâmetros de transporte

Inicialmente, permeou-se água destilada pela membrana na pressão de 3,5 bar para determinação do fluxo inicial de água (J_{w0}^*). As amostras do permeado eram coletadas em intervalos de tempo até a obtenção do fluxo estabilizado. Na sequência, determinou-se o fluxo de permeado da solução de ácido tânico, denominado J_p . Água destilada foi novamente permeada pela membrana antes e após sua limpeza, determinando-se, desta forma, os fluxos J_{w1} e J_{w2} , respectivamente. Adotou-se a limpeza física na membrana, na qual realizava-se a retro-lavagem a 4 bar por 30 min. Os índices de *fouling*: reversível (F_{rev}), irreversível (F_{irrev}) e total (F_T), foram estimados conforme as Equações 4, 5 e 6, respectivamente.

$$F_{rev}(\%) = \left(\frac{J_{w2} - J_{w1}}{J_{w0}^*} \right) 100 \quad \text{equação (4)}$$

$$F_{irrev}(\%) = \left(\frac{J_{w0}^* - J_{w2}}{J_{w0}^*} \right) 100 \quad \text{equação (5)}$$

$$F_T(\%) = F_{irrev} + F_{rev} \quad \text{equação (6)}$$

sendo os valores dos fluxos estabilizados ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$), J_{w0}^* de água inicial que caracterizou a membrana limpa; J_{w1} de água antes da realização da limpeza da membrana; J_{w2} de água após a realização da limpeza da membrana.

Ajuste dos modelos de *fouling*

Os modelos empíricos de bloqueio dos poros propostos por Hermia (1982) foram utilizados para ajustarem-se aos dados experimentais de fluxo permeado de solução de contaminante (J_p). Os modelos de declínio do fluxo baseado nos mecanismos de bloqueio intermediário (Modelo 1), bloqueio completo (Modelo 2) e bloqueio padrão dos poros (Modelo 3) são expressos nas Equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$\text{Modelo 1: } J_p = \frac{J_p^{\text{inicial}}}{1 + k_i t} \quad \text{equação (7)}$$

$$\text{Modelo 2: } J_p = J_p^{\text{inicial}} \exp(-k_b t) \quad \text{equação (8)}$$

$$\text{Modelo 3: } J_p = \frac{J_p^{\text{inicial}}}{(1 + 0,5 k_s J_p^{\text{inicial} 0,5} t)^2} \quad \text{equação (9)}$$

sendo J_p^{inicial} o fluxo permeado da solução no instante “ t ” inicial ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$); J_p o fluxo permeado da solução ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$); k_i a constante cinética do modelo de bloqueio intermediário dos poros (h^{-1}); k_b a constante cinética do modelo de bloqueio completo dos poros (h^{-1}); k_s a constante cinética do modelo de bloqueio padrão dos poros ($\text{m kg}^{-0,5} \text{h}^{-0,5}$); t o tempo de operação (h).

A função objetivo dos mínimos quadrados normalizada (Equação 10), foi utilizada como critério de ajuste e estimação dos parâmetros k_i , k_b e k_s .

$$FO = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{y_i^{\text{mod}} - y_i^{\text{exp}}}{y_i^{\text{max}}} \right)^2 \quad \text{equação (10)}$$

sendo y^{mod} a variável predita pelo modelo; y^{exp} a variável experimental e y^{max} a variável experimental máxima obtida no ensaio.

O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado pelo coeficiente de correlação (R^2), bem como pelo critério de informação de Akaike (AIC), que leva em consideração o número de parâmetros de cada modelo. A correção ($AICc$) para amostras pequenas, isto é, $(n/p) < 40$ (HURVICH & TSAI, 1991), foi utilizada conforme a Equação 11. Por este critério estatístico quanto menor o valor deste parâmetro, maior é o grau de ajuste do modelo aos dados.

$$AIC_c = n \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{mod} - y_i^{exp})^2}{n} \right) + 2(p+1) + \frac{2(p+1)(p+2)}{n-p-2} \quad \text{equação (11)}$$

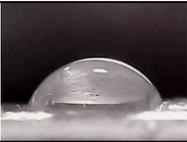
sendo y_i^{exp} e y_i^{mod} as variáveis experimentais e previstas, respectivamente; AIC e AIC_c o critério de informação de Akaike e Akaike corrigido; n o número de dados experimentais; p o número de parâmetros ajustados do modelo.

RESULTADOS

Caracterização da membrana

Os resultados da caracterização morfológica e superficial da membrana são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização da membrana. Fonte. Autor do trabalho.

θ (°)*	Imagem da gota**	ω (%) *	ε (%)*
73,9 ± 3,8		107,4 ± 9,4	47,7 ± 2,9

* Valor médio ± desvio obtido por triplicata (θ) e quintuplicata (ω e ε); ** capturada após 5 s de contato.

A hidrofiliabilidade da membrana polimérica (73,9°) associada a absorção de água maior que 100 % do seu peso, e porosidade de 48%, evidenciam, que mesmo utilizando um polímero com caráter hidrofóbico, como é o caso do PES e PSU (CHERYAN, 1998), a metodologia utilizada foi eficaz quanto a junção do PES+PSU+NaCl ao DMF, produzindo assim uma membrana com caráter hidrofílico. Considerando que os poros da superfície das membranas, bem como da cavidade da subcamada, são responsáveis por acomodar água (CHAKRABARTY *et al.*, 2008), sugere-se, em função dos elevados valores de absorção de água e porosidade, que a membrana possui alta distribuição de poros e estrutura esponjosa (DING *et al.*, 2014; IDRIS & AHMED, 2013).

A hidrofiliabilidade e absorção de água, além de estarem associadas à porosidade, podem estar relacionadas ao NaCl presente na dispersão polimérica. Em função da sua elevada solubilidade em água, o NaCl pode ter auxiliado na formação da subcamada, da superfície e, conseqüentemente dos canais e poros da membrana, em função da sua migração do filme polimérico para o banho de coagulação de água destilada, durante o processo de inversão de fases. Além disso, a técnica de inversão de fases tem como característica favorecer a produção de membranas porosas assimétricas.

Filtração com solução de ácido tânico

A influência da pressão sobre o fluxo de permeado da solução pode ser observado, Tabela 2, comparando-se os ensaios 1 e 2 com o 3 e 4, no qual este parâmetro reduziu com o acréscimo da força motriz do processo. O grau de entupimento da membrana apresentou comportamento semelhante, ou seja, o seu percentual de *fouling* total diminuiu com o aumento da pressão aplicada no processo, tendo em vista que uma força motriz de maior intensidade aplicada no material tende a reduzir o *fouling* reversível da membrana.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de filtração do ácido tânico. Fonte: Autor do trabalho.

Ensaio	Condições experimentais		Fluxo de solução (kg h ⁻¹ m ⁻²)**		Fluxo de água (kg h ⁻¹ m ⁻²)**			<i>Fouling</i> (%)		
	Pressão (bar)	C ₀ (mg L ⁻¹) *	J _p inicial	J _p final	J _{w0}	J _{w1}	J _{w2}	F _{rev}	F _{irrev}	F _T
1	1	10	568	62	1393	93	1200	39	58	97
2	3	10	2989	279	6568	551	947	14	67	81
3	1	40	251	42	1721	46	777	25	73	98
4	3	40	595	125	569	191	622	15	78	93

*C₀: concentração inicial de ácido tânico, ** valores de fluxo estabilizados.

Os resultados da Tabela 2 mostram ainda, a dependência do grau de entupimento dos poros da membrana com o fluxo permeado de solução, tendo em vista que este parâmetro está diretamente ligado à pressão aplicada durante o processo. Observa-se que o fluxo permeado final do ensaio 3 (J_p final=42 kg h⁻¹m⁻²) foi o menor de todos apresentando, entretanto, o

maior percentual de *fouling* dentre os quatro ensaios avaliados. Ao avaliar-se os resultados do ensaio de nº2, observa-se um comportamento inverso, no qual o maior fluxo permeado final obtido ($279 \text{ kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$) acarretou em menor grau de entupimento dos poros da membrana ($F_T=81\%$), sugerindo que o material pode apresentar características *antifouling* em valores consideráveis de pressão.

O efeito da concentração inicial de ácido tânico em solução sobre o *fouling* pode ser avaliado comparando-se os ensaios 1 e 3; e 2 e 4, no qual observa-se que o aumento em quatro vezes da concentração de tanino em solução favorece o *fouling* total da membrana, sendo mais evidenciado ao comparar-se os valores dos ensaios de números 2 e 4 ($F_T = 81\%$ e 93% , respectivamente). Este fenômeno pode estar associado às interações entre as moléculas do composto, tais como agregação, aumentando seu tamanho molecular e, conseqüentemente, facilitando a sua aderência aos poros e/ou superfície da membrana.

Ajuste dos modelos de *fouling*

Os resultados da estimação de parâmetros dos modelos de mecanismo de bloqueio do poro da membrana são apresentados na Tabela 3 e os ajustes dos modelos aos dados experimentais são apresentados na Figura 1. A análise dos parâmetros estatísticos R^2 e $AICc$ evidenciam que todos os modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. Ainda, o modelo de bloqueio completo do poro foi o menos pronunciado dentre os três avaliados, inferindo-se, previamente, que as partículas do soluto permeadas são menores que o tamanho do poro.

Tabela 3. Resultados da estimação de parâmetros dos modelos de *fouling*. Fonte: Autor do trabalho.

Ensaio	Modelos de bloqueio de poros								
	Modelo 1			Modelo 2			Modelo 3		
	Parâmetro	Estatística		Parâmetro	Estatística		Parâmetro	Estatística	
	$k_i \text{ (h}^{-1}\text{)}$	R^2	$AICc$	$k_b \text{ (h}^{-1}\text{)}$	R^2	$AICc$	$k_s \text{ (m kg}^{-0,5}\text{h}^{-0,5}\text{)}$	R^2	$AICc$
1	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,954	112,3	1,7	0,930	107,8	0,099	0,946	107,8
2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,987	166,7	3,9	0,969	180,6	0,098	0,979	166,3
3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,994	57,1	1,9	0,980	50,6	0,156	0,990	53,0
4	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,980	82,5	1,4	0,952	90,9	0,079	0,970	83,5

Modelo 1: Bloqueio Intermediário; Modelo 2: Bloqueio Completo; Modelo 2: Bloqueio Padrão.

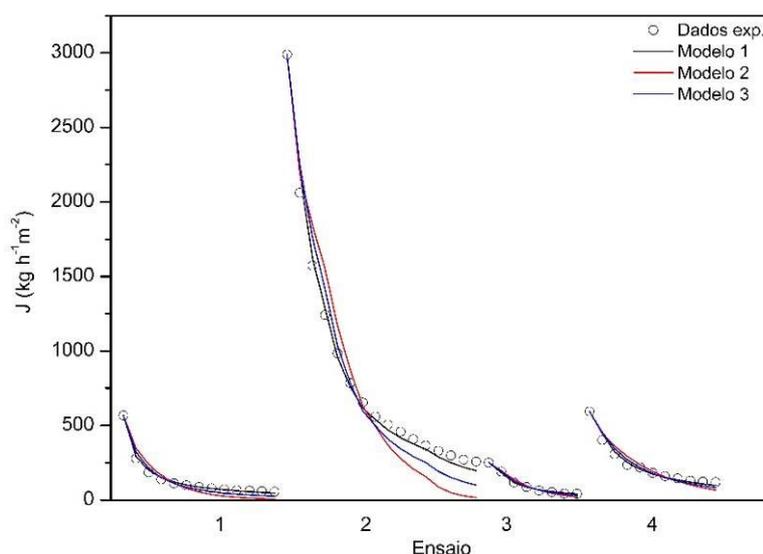


Figura 1: Ajuste dos modelos de *fouling* aos dados de fluxo permeado de ácido tânico (Modelo 1: Bloqueio intermediário; Modelo 2: Bloqueio completo; Modelo 3: Bloqueio padrão). Fonte: Autor do trabalho.

Conforme já elucidado, o aumento da pressão de 1 para 3 bar ocasionou uma redução no *fouling* total da membrana (vide Tabela 2) o que, conseqüentemente, implicou em uma redução dos parâmetros cinéticos ajustados para os ensaios 1 e 2, e 3 e 4, principalmente ao comparar os resultados do modelo que melhor se ajustou aos dados, o de bloqueio intermediário do poro ($k_s=5,8 \cdot 10^{-3}$ e $k_s=2,5 \cdot 10^{-3}$; e $k_s=1,2 \cdot 10^{-2}$ e $k_s=4,3 \cdot 10^{-3}$, respectivamente), comportamento também observado por Ng *et al.* (2014).

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a membrana confeccionada se apresentou hidrofílica e com altos percentuais de absorção de água e porosidade, o que pode estar associado ao aditivo (NaCl) utilizado na blenda. Sugere-se que este composto, durante o processo de inversão de fases, tenha migrado para o banho de coagulação, resultando em uma membrana com estrutura esponjosa e com alta densidade de poros, o que justificaria os altos valores de absorção de água. Os ensaios de filtração, por outro lado, mostraram que o aumento da pressão aplicada no processo tem influência direta sobre o fluxo de permeado final (J_p), favorecendo este parâmetro, enquanto reduz o percentual de *fouling* da membrana. Este fato também pôde ser observado pela análise dos parâmetros estimados por meio do ajuste dos modelos de *fouling* aos dados experimentais. Em contrapartida, o aumento da concentração de ácido tânico em solução acarreta no aumento do grau de entupimento dos poros da membrana, prejudicando a permeação da solução e, conseqüentemente, a retenção deste soluto pelo material. Desta forma, o estudo da caracterização e dos parâmetros de entupimento são essenciais para as membranas apresentarem elevada eficiência quando aplicadas na permeação de diferentes tipos de soluções.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K. & Purkait, M.K. **Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties.** *Journal of Membrane Science* **309**, 209–221, 2008.
2. Cheryan, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook.* Taylor & Francis Routledge, 1998.
3. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.
4. Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S. & Drioli, E. **Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review.** *Journal of Environmental Management Elsevier Ltd* **147**, 55–72, 2015.
5. Ding, C., Yin, J. & Deng, B. **Effects of Polysulfone (PSf) Support Layer on the Performance of Thin-Film Composite (TFC) Membranes.** *Journal of Chemical and Process Engineering* **1**, 1–8, 2014.
6. Giacobbo, A., do Prado, J.M., Meneguzzi, A., Bernardes, A.M. & de Pinho, M.N. **Microfiltration for the recovery of polyphenols from winery effluents.** *Separation and Purification Technology Elsevier* **143**, 12–18, 2015.
7. Hassoune, J., Tahiri, S., Aarfane, A., El krati, M., Salhi, A. & Azzi, M. **Removal of Hydrolyzable and Condensed Tannins from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process.** *Journal of Environmental Engineering* **143**, 4017010, 2017.
8. He, Q., Yao, K., Sun, D. & Shi, B. **Biodegradability of tannin-containing wastewater from leather industry.** *Biodegradation* **18**, 465–472, 2007.
9. Hermia, J. **Constant pressure blocking filtration laws - Application to power-law non-Newtonian fluids.** *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* **60**, 183–187, 1982.
10. Hurvich, C.M. & Tsai, C.L. **Bias of the corrected aic criterion for underfitted regression and time series models.** *Biometrika* **78**, 499–509, 1991.
11. Idris, A. & Ahmed, I. **A Production of Polyethersulfone Asymmetric Membranes Using Mixture of Two Solvents and Lithium Chloride as Additive.** *Jurnal Teknologi* **47**, 25–34, 2013.
12. Kalyanaraman, C., Kameswari, K.S.B. & Rao, J.R. **Studies on enhancing the biodegradation of tannins by ozonation and Fenton's oxidation process.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry* **25**, 329–337, 2015.
13. Makkar, H.P.S., Blümmel, M., Borowy, N.K. & Becker, K. **Gravimetric determination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods.** *Journal of the Science of Food and Agriculture* **61**, 161–165, 1993.
14. Ng, C.Y., Mohammad, A.W., Ng, L.Y. & Jahim, J.M. **Membrane fouling mechanisms during ultrafiltration of skimmed coconut milk.** *Journal of Food Engineering Elsevier Ltd* **142**, 190–200, 2014.
15. Oćwieja, M., Adamczyk, Z. & Morga, M. **Adsorption of tannic acid on polyelectrolyte monolayers determined**

in situ by streaming potential measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* Elsevier Inc. **438**, 249–258, 2015.