



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

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS PELO MÉTODO
*MUSSEL-INSPIRED***

MARIANE CAROLINA PRONER

**Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio
Coorientador: Dr. Guilherme Zin**

**FLORIANÓPOLIS - SC
2018**

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

MARIANE CAROLINA PRONER

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS PELO MÉTODO
*MUSSEL-INSPIRED***

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coorientador: Dr. Guilherme Zin

**FLORIANÓPOLIS - SC
2018**

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

Proner, Mariane Carolina

Caracterização De Membranas De Ultrafiltração Modificadas Pelo Método *Mussel-inspired* / Mariane Carolina Proner; orientador, Marco Di Luccio ; coorientador, Guilherme Zin, 2018.

138 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. processos de separação com membranas. 3. modificação superfície membrana. 4. *mussel-inspired*. 5. dopamina. I. Di Luccio, Marco. II. Zin, Guilherme. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS PELO MÉTODO
*MUSSEL-INSPIRED***

Por

Mariane Carolina Proner

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Marco Di Luccio
Orientador

Prof. Dr. Guilherme Zin
Coorientador

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2018.

*Dedico esse trabalho aos
meus pais, Olavo e
Rosane.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre guiar meu caminho.

Aos meus pais, Olavo e Rosane, meu irmão Lucas e meu namorado Henrique. Minha família sempre foi meu alicerce, independente das minhas escolhas não mediram esforços para me apoiar e incentivar, vibraram com minhas alegrias e me acolheram com muito carinho nos momentos de dificuldade e incerteza. Vocês foram essenciais para conclusão desse trabalho. Amo vocês!

Aos meus orientadores, Marco e Guilherme, pelo apoio, incentivo, orientação, contribuições e confiança para realização desse trabalho.

Ao grupo LABSEM, pela amizade, ajuda, convivência divertida e por compartilhar bons momentos. Em especial, à Angélica, Cris e Ingrid pela companhia nas longas horas de trabalho, disponibilidade, apoio e ajuda na realização dos experimentos.

À Katia, a pessoa que me apresentou a esse mundo da pesquisa, me ensinou muito, sempre disposta a ajudar e de coração aberto para acolher.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

À FAPESC. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina.

Ao LTBR da Universidade Federal de Santa Catarina pela disponibilidade de seus equipamentos.

À Central de Análises de Alimentos (Universidade Federal de Santa Catarina) pelas análises de ângulo de contato e potencial zeta. Em especial ao Leandro por toda ajuda e disponibilidade.

Ao CERMAT da Universidade Federal de Santa Catarina pela análise de potencial zeta da solução.

Ao LCME da Universidade Federal de Santa Catarina pela análise de FESEM.

Ao POLICOM da Universidade Federal de Santa Catarina pela na
análise de FTIR.

Aos colegas da pós-graduação pela ajuda, troca de ideias, conversas e
amizade.

Aos amigos de longa data, pela amizade e apoio incessante.

A todos aqueles que torceram, auxiliaram, confiaram e que de alguma
forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

*“Ter desafios é o que faz
a vida ser interessante e
superá-los é o que faz a
vida ter sentido”*

(Joshua J. Marine)

RESUMO

Os processos de separação com membranas estão cada vez mais presentes na indústria. No setor de alimentos, a ultrafiltração (UF) é considerada um processo consolidado principalmente no setor de laticínios uma vez que apresenta alta capacidade de separação, concentração e purificação de proteínas do soro de leite. Entretanto, esta tecnologia apresenta limitação no seu desempenho devido à tendência de decaimento do fluxo permeado ao longo do tempo de filtração e dos fenômenos de incrustação como a camada polarizada e o *fouling*. Como os efeitos da incrustação são consequência da interação soluto/membrana e não podem ser totalmente eliminados, estudos que visam a minimização destes fenômenos indesejáveis são constantemente abordados. Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo melhorar a propriedade anti-*fouling* de membranas de UF de polietersulfona (PES), usadas na concentração de soluções proteicas, pela modificação da superfície das membranas (MSM) pelo método *mussel-inspired* (MI). Este é baseado na codeposição, em única etapa, de dopamina (DA) e de polímeros hidrofílicos como a polietilenoimina (PEI) e a polivinilpirrolidona (PVP). Para tanto, membranas de UF com diferente massa molecular de corte (MMC – 20, 30 e 50 kDa) foram modificadas avaliando diferentes tempos de deposição e concentrações de DA/PEI. Com a melhor combinação obtida nas modificações realizadas, a PEI foi substituída pela PVP para a posterior avaliação do desempenho das membranas modificadas com este polímero. Os efeitos das diferentes modificações na membrana foram avaliados em relação a sua capacidade de absorver água, ângulo de contato, adsorção proteica e desempenho no processo de permeação avaliado por meio da permeabilidade hidráulica inicial, fluxo permeado de uma solução de albumina de soro bovino (BSA), retenção da proteína pela membrana e recuperação da permeabilidade hidráulica inicial. As membranas modificadas que apresentaram o melhor desempenho de permeação foram caracterizadas por diferentes técnicas, como microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, potencial zeta, massa de polímero aderida a superfície da membrana e reuso da membrana na filtração de solução proteica. Os resultados indicam que períodos muito longos de reação, apesar de aumentar o grau de hidrofiliicidade, afetam o desempenho de filtração, uma vez que a permeabilidade hidráulica decai significativamente. Entretanto, períodos curtos não se mostraram eficientes em relação à queda da adsorção de proteína na superfície da membrana. O resultado da modificação é

afetado pela MMC da membrana uma vez que a modificação que apresentou melhor desempenho ocorreu na membrana de maior MMC. O excesso de DA na solução de reação se mostrou prejudicial, já o aumento de PEI influenciou de modo positivo, obtendo excelentes melhoras no desempenho do processo de filtração. Assim, o melhor resultado foi obtido com a membrana de 50 kDa, modificada com 12 horas de reação com uma solução de DA/PEI com razão mássica de 0,5:4,0 mg.mL⁻¹. Nessas condições de reação foi avaliada a substituição da PEI por PVP, obtendo-se resultados semelhantes aos das membranas modificadas com PEI, mostrando que o PVP é uma alternativa potencial na modificação de membranas pelo método MI.

Palavras-chave: processos de separação com membranas, modificação superfície membrana, método *mussel-inspired*, dopamina, polietilenoimina, incrustação, proteína.

ABSTRACT

Membrane separation process appears increasingly present in the industries. At the food area, ultrafiltration (UF) is considered a consolidated process mainly in the dairy sector due to the high capacity of separation, concentration and purification of whey protein. However, this technology presents some limitations due to drawbacks as permeate flux decline during the filtration and the fouling phenomena. Since the fouling effects are a consequence of the membrane/solute interaction and may not be totally eliminated, studies focusing in minimize these undesirable phenomena are constantly approached. In this context, the present work aims to improve the antifouling property of the polyethersulfone (PES) UF membranes used in the concentration of protein solution by using the mussel-inspired membrane surface modification method (MI) with dopamine (DA) and hydrophilic polymers as polyethyleneimine (PEI) and polyvinylpyrrolidone (PVP). In the membrane modification process, UF membranes with different molecular weight cut-off (MWCO - 20, 30, 50 kDa) were modified by its immersion in solutions with different concentrations of DA/PEI and depositions time. To the DA/PVP membrane modification process, polymers concentration, deposition time and membrane MWCO used were based on the best results achieved in the assays carried out with the membranes modified with DA/PEI solutions. The effects of the different membrane modifications were evaluated by the water uptake capacity, contact angle analysis, protein adhesion assays and by the membrane performance that includes initial hydraulic permeability, flux of the bovine serum albumin (BSA) solution, protein retention and initial hydraulic permeability recovery. In order to characterize the membranes that presented the better result in the permeation assays, analysis as scanning electron microscopy, infrared spectroscopy Fourier transform, zeta potential, polymer weight gain after membrane modification and membrane permeation reuse were carried out. The results indicated that long periods of modification, although increases the hydrophilicity of the membranes, affects the membrane permeation performance decreasing the hydraulic permeability significantly, however, short periods of modification did not show good results in the protein adsorption experiments. Membranes with higher MWCO presented better performance in the filtration of the protein solution. The DA excess in the modification solution was harmful to the results of the permeation, in turn, with the increasing of the PEI amount better results were found. Therefore, in this study, to the PES UF membranes, the

better results found were with membranes with MWCO of 50 kDa modified by 12 hours of reaction in a DA/PEI solution of 0.5:4.0 mg.mL⁻¹, respectively. In this reaction conditions, PEI was substituted by PVP in the modification solution. The membranes modified with DA and PVP presented similar results to the membranes modified with DA and PEI, proving to be a good alternative in the modification by the MI method.

Keywords: membrane separation process, surface membrane modification, mussel-inspired method, dopamine, polyethyleneimine, fouling, protein.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da filtração convencional (a) e tangencial (b).	45
Figura 2. Estrutura química da (a) DOPA, (b) dopamina e (c) polidopamina.....	53
Figura 3. Possível mecanismo de reação e estrutura da polidopamina proposta por Lee et al. (2007).	54
Figura 4. Proposta do mecanismo de adesão entre PDA e superfície da membrana.	55
Figura 5. Estrutura química da polietilenoimina.	56
Figura 6. Proposta do mecanismo de reação entre PDA e PEI.	56
Figura 7. Esquema do sistema de filtração dead-end utilizado nos ensaios de permeação.	69
Figura 8. Fluxograma do processo de permeação de BSA e recuperação do fluxo.	72
Figura 9. Ganho de massa em água das membranas UP020 controle e modificadas com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI em diferentes tempos de deposição (1, 3, 6, 12 e 24 horas) medido após dois diferentes pré-tratamentos. No primeiro, as membranas foram imersas em água por 12 horas. No segundo, as membranas foram imersas em etanol por 2 horas com posterior imersão em água por 12 horas.	75
Figura 10. Ângulo de contato de água das membranas UP020 controle e modificadas com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI em diferentes tempos de deposição (1, 3, 6, 12 e 24 horas).....	76
Figura 11. Permeabilidade hidráulica inicial das membranas UP020 controle e modificadas com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI em diferentes tempos de deposição (1, 3, 6, 12 e 24 horas).....	77
Figura 12. Massa de BSA adsorvida na superfície das membranas UP020 controle e modificadas com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempos de deposição de 1 e 12 horas durante o teste de adsorção estático realizado com solução de BSA a uma concentração de 0,5 g.L ⁻¹ pelo período de 6 horas.....	79
Figura 13. Desempenho das membranas UP020 controle e modificadas com concentração de 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempos de deposição de 1 e 12 horas na permeação de uma solução de BSA com concentração de 2,5 g.L ⁻¹ . (a) Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica, (b) fluxo permeado de solução de BSA e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.....	80

Figura 14. Ganho de massa em água das membranas UP020, UH030 e UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas, medido após dois diferentes pré-tratamentos. No primeiro, as membranas foram imersas em água por 12 horas. No segundo, as membranas foram imersas em etanol por 2 horas com posterior imersão em água por 12 horas.....	83
Figura 15. Ângulo de contato da água das membranas UP020, UH030 e UH050, controle e modificada com concentração de 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.....	84
Figura 16. Massa de BSA adsorvida na superfície das membranas UP020, UH030 e UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas, durante o teste de adsorção estático realizado com solução de BSA a uma concentração de 0,5 g.L ⁻¹ pelo período de 6 horas.....	85
Figura 17. Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica das membranas (a) UP020, (b) UH030 e (c) UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.....	87
Figura 18. Fluxo permeado da solução de BSA das membranas (a) UP020, (b) UH030 e (c) UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.....	88
Figura 19. Recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química das membranas (a) UP020, (b) UH030 e (c) UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.....	89
Figura 20. Imagem das membranas controle e modificadas com DA/PEI, nas concentrações 2,0:2,0; 2,0:0,5 e 0,5:2,0 (mg.mL ⁻¹) por 12 horas.....	99
Figura 21. Desempenho das membranas controle e modificadas com diferentes concentrações (2,0:2,0; 2,0:0,5 e 0,5:2,0 mg.mL ⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas na permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L ⁻¹ . (a) Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica, (b) fluxo permeado de solução de BSA e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.....	100
Figura 22. Membrana UH050 controle e modificada através da codeposição de DA/PEI nas concentrações 0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0 e 0,5:8,0 (mg.mL ⁻¹), por 12 horas.....	103

Figura 23. Ganho de massa em água da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações de DA/PEI (0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL ⁻¹) e tempo de deposição de 12 horas. No primeiro, as membranas foram imersas em água por 12 horas. No segundo, as membranas foram imersas em etanol por 2 horas com posterior imersão em água por 12 horas.....	104
Figura 24. (a) Ângulo de contato de água da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações de DA/PEI (0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0; 0,5:8,0 mg.mL ⁻¹) e tempo de deposição de 12 horas. (b) Imagens das gotas de água sobre cada membrana.....	105
Figura 25. Desempenho da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0; 0,5:8,0 mg.mL ⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas na permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L ⁻¹ . (a) Permeabilidade hidráulica e retenção de proteína, (b) curva do fluxo permeado de solução e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.....	106
Figura 26. Massa de BSA adsorvida na superfície da membrana UH050 controle e modificada com concentração 0,5:4,0 e 0,5:8,0 (mg.mL ⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas, durante o teste de adsorção estático realizado com solução de BSA a uma concentração de 0,5 g.L ⁻¹ pelo período de 6 horas.	109
Figura 27. Fotomicrografias da superfície da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL ⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas. (a) Controle, (b) 0,5:4,0 e (c) 0,5:8,0.....	111
Figura 28. Espectros de infravermelho da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL ⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas. (a) Controle, (b) 0,5:4,0 e (c) 0,5:8,0.....	113
Figura 29. Potencial zeta, no intervalo de pH 3 a 9, da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL ⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.	115
Figura 30. Massa de polímero depositado na membrana UH050 modificada com concentrações 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.....	117
Figura 31. Desempenho da membrana UH050 controle e modificada com concentração 0,5:4,0 mg.mL ⁻¹ de DA/PEI e tempo deposição de 12 horas em 3 ciclos de permeação de solução proteica de BSA com	

concentração 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica, (b) curva do fluxo permeado de solução e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química..... 118

Figura 32. Ganho de massa em água das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas. No primeiro, as membranas foram imersas em água por 12 horas. No segundo, as membranas foram imersas em etanol por 2 horas com posterior imersão em água por 12 horas. 121

Figura 33. Ângulo de contato da água das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI E DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas... 122

Figura 34. Desempenho da membrana UH050 controle e modificada com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas na permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica e retenção de proteína, (b) curva do fluxo permeado de solução e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química. 123

Figura 35. Massa de BSA adsorvida na superfície das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas, durante o teste de adsorção estático realizado com solução de BSA a uma concentração de 0,5 g.L⁻¹ pelo período de 6 horas. 125

Figura 36. Espectros de infravermelho das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas (a) Controle, (b) DA/PEI e (c) DA/PVP..... 126

Figura 37. Massa de polímero depositado nas membranas UH050 modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas. 127

Figura 38. Desempenho das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas em 3 ciclos de permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica, (b) curva do fluxo permeado de solução e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química. 128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Trabalhos de modificação de superfície de membranas pelo método <i>muschel-inspired</i>	58
Tabela 2. Características das membranas utilizadas nos ensaios de modificação e filtração.	67
Tabela 3. Características da membrana UH050 utilizada nos ensaios de modificação e filtração.	95
Tabela 4. Condições de reação usadas na modificação da membrana UH050.	96
Tabela 5. Potencial zeta em pH 6,5 da solução de BSA (2,5 g/L), da membrana controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL ⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSA – albumina do soro bovino

CA – acetato de celulose

DA – dopamina

DOPA – 3,4-di-hidroxi-L-fenilalanina

FESEM – microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

FTIR – ATR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada

MF – microfiltração

MI – *mussel-inspired*

MSM – modificação de superfície de membrana

MMC – massa molar de corte

NF – nanofiltração

OI – osmose inversa

PAN – poli(acrilonitrila)

PDA – polidopamina

PE – polietileno

PEG – poli(etileno glicol)

PEI – polietilenoimina

PES – polietersulfona

PP – polipropileno

PS – polisulfona

PSM – processo de separação com membrana

PTFE – politetrafluoroetileno

PVDF – poli(fluoreto de vinilideno)

PVP – polivinilpirrolidona

TFC – thin film composite

Tris – tris(hidroximetil)aminometano

UF – ultrafiltração

UH030 – membrana de polietersulfona hidrofílica de 30 kDa

UH050 – membrana de polietersulfona hidrofílica de 50 kDa

UP020 – membrana de polietersulfona de 20 kDa

LISTA DE SÍMBOLOS

A – área [m^2]

C – concentração de BSA ao longo do tempo [g.L^{-1}]

C_i – concentração de BSA inicial [g.L^{-1}]

J – fluxo permeado [$\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$]

M_a – ganho de massa em água [$\text{g}_{\text{água}}.\text{g}_{\text{membrana}}^{-1}$]

M_m – massa da membrana molhada [g]

M_s – massa da membrana seca [g]

P – concentração de proteína no permeado [g.L^{-1}]

P_f – permeabilidade hidráulica após a limpeza [$\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$]

P_i – permeabilidade hidráulica inicial [$\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$]

q – massa de proteína adsorvida em relação à massa seca da membrana [$\mu\text{g}_{\text{proteína}}.\text{mg}_{\text{membrana}}^{-1}$]

R_p – concentração de proteína no retido [g.L^{-1}]

R – retenção da membrana [%]

R_f – recuperação fluxo permeado [%]

t – tempo [h]

V – volume da solução BSA [L]

V_p – volume permeado [L]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	33
1.1. OBJETIVO GERAL	35
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
1.3. ESTRUTURA DO DOCUMENTO.....	36
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	43
2.1.1. Ultrafiltração.....	46
2.2. FENÔMENOS QUE LIMITAM O PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS.....	47
2.3. ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DA INCRUSTAÇÃO..	48
2.3.1. Modificação de superfície de membranas.....	50
2.3.1.1. Modificação de superfície de membranas por <i>mussel-inspired</i>	52
3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO E DA MASSA MOLAR DE CORTE NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS PELO MÉTODO <i>MUSSEL-INSPIRED</i> UTILIZANDO DOPAMINA E POLIETILENOIMINA	67
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1.1. Membranas.....	67
3.1.2. Reagentes e soluções.....	67
3.1.3. Modificação das membranas.....	68
3.1.4. Ensaio de permeação.....	68
3.1.5. Análises de caracterização das membranas.....	73
3.1.5.1. Ganho de massa em água.....	73
3.1.5.2. Ângulo de contato.....	73
3.1.5.3. Adsorção proteica	74
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
3.2.1. Tempo da reação de modificação e seus efeitos nas propriedades da membrana.....	74
3.2.2. Massa molar de corte da membrana e sua relação com o desempenho na modificação da superfície.....	82
3.2.2.1. Caracterização da propriedade de hidratação.....	82

3.2.2.2. Adsorção proteica.....	85
3.2.2.3. Efeito da MMC em membranas modificadas por codeposição de DA/PEI na permeação de solução proteica.....	86
3.3. CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS.....	92
4. CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS PELO MÉTODO <i>MUSSEL-INSPIRED</i> UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DOPAMINA E POLIETILENOIMINA	95
4.1.MATERIAIS E MÉTODOS.....	95
4.1.1. Membrana.....	95
4.1.2. Reagentes e soluções.....	95
4.1.3. Modificação das membranas.....	96
4.1.4. Ensaios de permeação.....	96
4.1.5. Análises de caracterização da membrana.....	96
4.1.5.1. Ganho de massa em água.....	96
4.1.5.2. Ângulo de contato.....	97
4.1.5.3. Adsorção proteica.....	97
4.1.5.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM).....	97
4.1.5.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR)	97
4.1.5.6. Potencial zeta.....	97
4.1.5.7. Ganho de massa em polímero.....	97
4.1.5.8. Reutilização da membrana.....	98
4.1.6. Análise de caracterização da solução.....	98
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
4.2.1. Desempenho de membranas modificadas com diferentes concentrações de dopamina e polietilenoimina na filtração de solução proteica.....	98
4.2.2. Influência da concentração de PEI na modificação de membranas através da codeposição com DA.....	103
4.2.2.1. Propriedade de hidratação	104
4.2.2.2. Ensaios de permeação com solução aquosa de BSA .	106
4.2.2.3. Adsorção proteica.....	109

4.2.2.4. Morfologia e estrutura química da superfície da membrana	110
4.2.2.5. Cargas superficiais da membrana	114
4.2.2.6. Ganho de massa em polímero	116
4.2.2.7. Reutilização da membrana.....	118
4.2.3. Avaliação de membrana modificada por codeposição de DA e PVP.....	120
4.2.3.1. Capacidade de hidratação	121
4.2.3.2. Ensaios de permeação com solução aquosa de BSA .	122
4.2.3.3. Caracterização da membrana modificada por codeposição de DA e PVP.....	124
4.3. CONCLUSÕES	130
REFERÊNCIAS	133
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	137

DIAGRAMA CONCEITUAL DO TRABALHO

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS PELO MÉTODO *MUSSEL-INSPIRED*

➤ **Por quê?**

- Demanda por processos cada vez mais limpos;
- Necessidade de melhorar a eficiência do processo de separação com membrana na permeação de soluções proteicas;
- Busca pela redução de custos operacionais;
- Necessidade de aumentar a vida útil da membrana.

➤ **Quem já fez?**

- Atualmente, a modificação de superfície de membranas pelo método *mussel-inspired* (MI) vem sendo aplicada em diversos trabalhos (Tabela 1). No entanto, há poucos relatos sobre o emprego e a avaliação dos efeitos da modificação da superfície de membranas de ultrafiltração de polietersulfona com diferentes tamanhos de poro baseada na codeposição em única etapa da dopamina (DA) com polímeros hidrofílicos como a polietilenoimina (PEI) ou a polivinilpirrolidona (PVP).

➤ **Hipóteses**

- É possível aumentar a hidrofilicidade da membrana e melhorar sua propriedade anti-*fouling* pela modificação de superfície com o método MI.
- Com a modificação pelo método MI será possível melhorar o desempenho do processo de permeação de solução proteicas.
- A utilização de variações das condições de reação como o tempo de deposição e a concentração DA/PEI na solução de modificação influenciará no desempenho destas membranas modificadas.
- Alterando a massa molar de corte da membrana haverá reprodução dos efeitos da modificação química.
- Com a substituição do polímero hidrofílico PEI por PVP na blenda de modificação será possível a obtenção

de um desempenho de processo de permeação ainda superior ao encontrado com a PEI.

➤ **Métodos experimentais**

- Modificação de superfície de membrana pelo método MI;
- Variação das condições de reação do método MI na modificação de superfície de membrana;
- Ensaio de filtração com solução proteica através de membranas sem e com modificação;
- Caracterização das membranas sem e com modificação por diferentes técnicas.

➤ **Respostas**

- Determinar as melhores condições de modificação que aumentam a resistência à incrustação;
- Identificar se a massa molar de corte da membrana influencia no desempenho da modificação;
- Identificar se há melhora no processo de modificação alterando o polímero hidrofílico da solução de reação.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação com membranas são operações unitárias que estão sendo largamente difundidas em diversos ramos da indústria química e alimentícia. Apresentam-se como alternativa para processos tradicionais de separação, concentração e purificação de diferentes insumos. As vantagens de seu uso estão relacionadas ao menor custo energético (comparados a processos como a evaporação), a facilidade de operação e automação, a eficiência na separação, a alta qualidade do produto final e a flexibilidade aos processos, visto que pode ser combinado com outras operações (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

Dentre as diferentes técnicas com membranas presentes na indústria de alimentos, a ultrafiltração (UF) tem destaque, uma vez que é aplicada em diversos segmentos como fracionamento do leite, recuperação e concentração de proteínas do soro de leite, recuperação de compostos funcionais de vegetais, pasteurização a frio, clarificação de sucos e bebidas alcoólicas e refino de óleos vegetais (CUI, MURALIDHARA, 2010).

Entre as aplicações citadas acima, o uso da UF no processamento do soro de leite, para recuperação e concentração de proteínas, é um processo consolidado na indústria de alimentos. Além de agregar valor a um resíduo da indústria de laticínios, a UF apresenta maior seletividade e qualidade do produto final quando comparado a métodos clássicos, como evaporação e concentração (BRANS et al., 2004; MADAENI; SHARIFNIA; MORADI, 2001).

Apesar disso, a UF apresenta limitações no seu desempenho devido à interação do soluto (como a proteína) com a membrana, o que leva à formação da camada polarizada e do *fouling* (incrustação), fenômenos inerentes ao processo de separação com membranas. Estes fenômenos indesejáveis, além de diminuir a eficiência do processo, devido ao declínio do fluxo permeado ao longo do tempo de filtração, aumentam os custos operacionais, os quais são gerados pela necessidade da adição de número de ciclos de limpeza e conseqüente redução da vida útil da membrana (BRANS et al., 2004; MULDER, 2000).

Os efeitos da incrustação na tecnologia de membranas não podem ser totalmente eliminados por serem consequência da interação soluto/membrana. No entanto, o emprego de algumas estratégias pode minimizá-los, tendo como resultado a melhoria no desempenho do processo e a diminuição nos custos de operação da planta, com soluções de limpeza e reposição de membranas. Estratégias, como o pré-

tratamento da solução a ser filtrada, a manipulação dos parâmetros operacionais do sistema (tipo de filtração, pressão, velocidade de escoamento), ciclos de limpeza física e diferentes procedimentos de limpeza química são comumente utilizados. Contudo, o resultado final muitas vezes pode não oferecer grandes benefícios, visto a necessidade da paralisação das linhas de operação para a realização de procedimentos de limpeza, ou a geração de custos adicionais ao processo, como o aumento do consumo energético, de água e de agentes químicos (CUI, MURALIDHARA, 2010; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006)

Outra estratégia que vem sendo utilizada para a diminuição dos fenômenos indesejáveis aos processos de separação com membranas é a modificação da superfície. Este método tem como finalidade conferir propriedades anti-*fouling* às membranas. Por exemplo, para a filtração de solução proteica, a qual possui caráter hidrofóbico, o aumento da hidrofiliabilidade da superfície da membrana por meio de sua modificação pode diminuir a interação membrana/solução, levando assim a um melhor desempenho do processo (CHEN; CHERYAN, 1998; CHIAO; TSENG, 1996; CHENG et al., 2012; WANG; LIU; LI, 2011; ZHOU et al., 2014).

A modificação de superfície de membrana pode ser realizada por meio de técnicas físicas, como plasma e irradiação UV (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017; XU; CHEN; GE, 2017), revestimento da superfície da membrana com polímeros de características específicas, como os polímeros hidrofílicos (HE et al., 2017; YANG et al., 2016), e métodos de enxertia (HILAL et al., 2004; MA et al., 2007).

Dentre as técnicas citadas acima, os métodos físicos apresentam baixa estabilidade e são geralmente utilizados como pré-tratamento para outras técnicas. Já o método de enxertia, a qual muitas vezes utiliza agentes tóxicos, apresenta a necessidade da utilização de iniciadores para que ocorra a reação. (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017; CHENG et al., 2012; XU; CHEN; GE, 2017).

Desta forma, em busca de um processo simples, versátil, estável, de fácil controle e eficiente, pesquisas recentes vêm propondo o uso de um método conhecido como *mussel-inspired* (MI). Esta técnica, a qual é inspirada na capacidade adesiva dos mexilhões, envolve a imersão da membrana em uma solução com dopamina (DA), que em determinadas condições se polimeriza sobre a superfície da membrana formando a polidopamina (PDA) (CHENG et al., 2012; JIANG et al.,

2013; KASEMSET et al., 2013; LEE et al., 2007; XI et al., 2009; YANG et al., 2015; ZHANG et al., 2017).

A PDA é capaz de se aderir a uma grande diversidade de superfícies, e ao final do processo a superfície modificada apresenta característica hidrofílica e uma grande quantidade de grupos funcionais que podem sofrer uma série de reações criando novas condições para futuras modificações (CHENG et al., 2012; FU et al., 2015; KASEMSET et al., 2013; ZHANG et al., 2013). No entanto, muitas questões não respondidas e muitas possibilidades de condições de modificações ainda não estudadas possibilitam a realização de inúmeros estudos com este promissor método de modificação.

Frente ao exposto, o presente trabalho se propõe ao estudo da aplicação do método MI na modificação da superfície de membranas de UF, com objetivo de aumentar a resistência ao *fouling* e consequentemente melhorar o desempenho do processo de filtração de soluções proteicas aquosas. Para tanto, membranas de UF com diferentes diâmetros de poro foram modificadas pelo método MI por codeposição de DA e polietilenoimina (PEI). Os efeitos de diferentes tempos de deposição, massa molar de corte da membrana, concentração de DA/PEI e substituição de PEI por PVP na solução de reação foram estudados em relação às propriedades da membrana e desempenho na concentração de solução proteica.

1.1. OBJETIVO GERAL

Modificar e caracterizar a superfície de membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração modificadas pelo método *Mussel-Inspired* e avaliar o desempenho da filtração de solução aquosa de albumina do soro bovino.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos descritos abaixo estão apresentados de acordo com a estrutura deste trabalho:

Capítulo 3:

- a) Estudar a influência de diferentes tempos de modificação da superfície de membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração utilizando dopamina e polietilenoimina;

- b) Caracterizar e avaliar as membranas por meio de diferentes técnicas e pela permeação de solução aquosa de albumina do soro bovino;
- c) Avaliar o efeito do processo de modificação em membranas de diferente tamanho de poro (20, 30 e 50 kDa).

Capítulo 4:

- a) Estudar a influência de diferentes concentrações de dopamina e polietilenoimina no processo de modificação de membrana polimérica comercial de ultrafiltração;
- b) Modificar membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração utilizando dopamina e polivinilpirrolidona;
- c) Caracterizar e avaliar as membranas por meio de diferentes técnicas e pela filtração de solução aquosa de albumina do soro bovino.

1.3. ESTRUTURA DO DOCUMENTO

Esse documento está organizado na forma de capítulos. O Capítulo 1 apresenta a introdução geral a dissertação e o Capítulo 2 se refere a revisão bibliográfica sobre os assuntos abordados. Os Capítulos 3 e 4 exibem materiais e métodos, resultados e discussões e conclusão parcial de cada etapa do trabalho e o Capítulo 5 apresenta as considerações finais.

REFERÊNCIAS

ABDEL-KARIM, A. et al. Fabrication of modified polyethersulfone membranes for wastewater treatment by submerged membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 36–46, 2017.

ALPATOVA, A. et al. Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties: Effect of casting composition. **Journal of Membrane Science**, v. 444, p. 449–460, 2013.

ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; MUSAVI, S. A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review. **Desalination**, v. 420, n. April, p. 330–383, 2017.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 3. Ed. California: McGraw-Hill, 575p, 2012.

BASRI, H.; ISMAIL, A. F.; AZIZ, M. Polyethersulfone (PES)-silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity. **Desalination**, v. 273, n. 1, p. 72–80, 2011.

BRANS, G. et al. Membrane fractionation of milk: State of the art and challenges. **Journal of Membrane Science**, v. 243, n. 1–2, p. 263–272, 2004.

CHANG, X. et al. Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly(vinylidene fluoride)(PVDF) ultrafiltration membrane performance. **Applied Surface Science**, v. 316, p. 537–548, 2014.

CHEN, M.-H.; CHIAO, T.-C.; TSENG, T.-W. Preparation of sulfonated polysulfone/polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 7, p. 1205–1209, 1996.

CHENG, C. et al. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. **Journal of Membrane Science**, v. 417–418, n. June, p. 228–236, 2012.

COM, P.; PEG, E. D. E.; POLIMERIZAÇÃO, V. I. A. IX Oktoberforum □ PPGEQ. 2010.

FU, Q. et al. A facile and versatile approach for controlling electroosmotic flow in capillary electrophoresis via mussel inspired polydopamine/polyethyleneimine co-deposition. **Journal of Chromatography A**, v. 1416, p. 94–102, 2015.

HE, Y. et al. Dopamine-induced nonionic polymer coatings for significantly enhancing separation and antifouling properties of polymer membranes: Codeposition versus sequential deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 539, n. June, p. 421–431, 2017.

HILAL, N. et al. Surface modified polymeric membranes to reduce

(bio)fouling: A microbiological study using *E. coli*. **Desalination**, v. 167, n. 1–3, p. 293–300, 2004.

HUANG, Y. et al. Synthesis and characterization of a polyamide thin film composite membrane based on a polydopamine coated support layer for forward osmosis. **RSC Adv.**, v. 5, n. 128, p. 106113–106121, 2015.

JIANG, J. et al. Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(*n*-vinyl pyrrolidone). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 24, p. 12895–12904, 2013.

JIANG, J. H. et al. Surface modification of PE porous membranes based on the strong adhesion of polydopamine and covalent immobilization of heparin. **Journal of Membrane Science**, v. 364, n. 1–2, p. 194–202, 2010.

JUNG, B. et al. Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 243, n. 1–2, p. 45–57, 2004.

KASEMSET, S. et al. A Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance , physical properties , and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil / water separation. v. 426, p. 208–216, 2013.

KUMAR, P. et al. Perspective of membrane technology in dairy industry: A review. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 26, n. 9, p. 1347–1358, 2013.

LEE, H. et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 2007.

LENG, C. et al. Interfacial structure of a DOPA-inspired adhesive polymer studied by sum frequency generation vibrational spectroscopy. **Langmuir**, v. 29, n. 22, p. 6659–6664, 2013.

LI, F. et al. Surface modification of PES ultra filtration membrane by polydopamine coating and poly (ethylene glycol) grafting:

Morphology , stability , and anti-fouling. v. 344, p. 422–430, 2014.

LV, R. et al. Preparation and characterization of EVOH/PVP membranes via thermally induced phase separation. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 700–706, 2006.

LV, Y. et al. Nano filtration membranes via co-deposition of polydopamine / polyethylenimine followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 50–58, 2015.

MA, X. et al. Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly(vinyl alcohol). **Journal of Membrane Science**, v. 300, n. 1–2, p. 71–78, 2007.

MADAENI, S. S.; SHARIFNIA, S.; MORADI, G. Chemical Cleaning of Microfiltration Membranes Fouled by Whey. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 48, n. 2, p. 179–191, 2001.

MCCLOSKEY, B. D. et al. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3472–3485, 2010.

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

QIN, J. J. et al. Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water. **Journal of Membrane Science**, v. 218, n. 1–2, p. 173–183, 2003.

SHI, H. et al. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 506, n. January, p. 60–70, 2016.

SONG, H. J.; KIM, C. K. Fabrication and properties of ultra filtration membranes composed of polysulfone and poly (1-vinylpyrrolidone) grafted silica nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 444, p. 318–326, 2013.

ULBRICHT, M.; BELFORT, G. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone. **Journal of Membrane Science**, v. 111, n. 2, p. 193–215, 1996.

WANG, R. et al. Mussel-inspired chitosan-polyurethane coatings for improving the antifouling and antibacterial properties of polyethersulfone membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 310–319, 2017.

WANG, S.; LIU, C.; LI, Q. Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: Controlling factors and mechanisms. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 357–365, 2011.

WU, J. et al. Mussel-inspired chemistry for robust and surface-modifiable multilayer films. **Langmuir**, v. 27, n. 22, p. 13684–13691, 2011.

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

XIANG, Y.; LIU, F.; XUE, L. Under seawater superoleophobic PVDF membrane inspired by polydopamine for efficient oil/seawater separation. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 321–329, 2015.

XU, W.; CHEN, Q.; GE, Q. Recent advances in forward osmosis (FO) membrane: Chemical modifications on membranes for FO processes. **Desalination**, v. 419, n. June, p. 101–116, 2017.

XU, Y. C. et al. Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 555–564, 2016.

XUE, Q. et al. Cell membrane mimetic coating immobilized by mussel-inspired adhesion on commercial ultrafiltration membrane to enhance antifouling performance. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n. January, p. 1–11, 2017.

YANG, H.-C. et al. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 26, p. 10225–10230, 2014.

YANG, H.-C. et al. Surface Engineering of Polymer Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 42–59, 2015.

YANG, H. C. et al. Effects of polyethyleneimine molecular weight and proportion on the membrane hydrophilization by codepositing with dopamine. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 32, p. 1–10, 2016.

YU, J. et al. Adaptive hydrophobic and hydrophilic interactions of mussel foot proteins with organic thin films. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 39, p. 15680–15685, 2013.

ZHANG, X. et al. Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: Progress and prospects. **Applied Materials Today**, v. 7, p. 222–238, 2017.

ZHANG, Y. et al. A facile method for polyamide membrane modification by poly(sulfobetaine methacrylate) to improve fouling resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 164–170, 2013.

ZHOU, R. et al. Fabrication of antifouling membrane surface by poly(sulfobetaine methacrylate)/polydopamine co-deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 18–25, 2014.

ZIN, G. **Estratégias anti-incrustação na microfiltração de emulsões oleosas baseadas na modificação da superfície da membrana e no uso de campo magnético**. Tese de doutorado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, 2017.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta fundamentos teóricos e uma revisão dos trabalhos encontrados na literatura referentes aos processos de separação com membranas e as técnicas de modificação de superfícies que foram utilizados para fundamentar análises, desenvolvimento e discussões apresentadas neste trabalho. Subdividido em 3 itens, este capítulo apresenta uma breve discussão sobre o processo de separação e a ultrafiltração, fenômenos que limitam o processo e estratégias para minimizar a incrustação, dando foco para modificação de superfície.

2.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Na indústria, seja ela química, biotecnológica ou alimentícia, os processos de separação, concentração e purificação são operações rotineiras e que demandam determinado custo, principalmente energético, e também afetam a qualidade do produto final.

Assim, a partir da década de 70, com intuito de diminuir custos, aumentar a qualidade do produto e agregar valor ao seu subproduto a indústria começou a substituir os processos de separação e concentração convencionais por alternativos. Dentre esses, encontram-se os que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva (HABERT, BORGES, NOBREGA 2006).

Os processos de separação com membranas (PSM) apresentam uma série de vantagens em comparação a outros métodos clássicos, das quais se pode destacar: menor gasto energético, visto que não envolve fenômenos de mudança de fase, maior seletividade, pois a separação é baseada na diferença de propriedade dos compostos (massa molar, carga, polaridade) e condições brandas de operação, já que geralmente é conduzida a temperatura ambiente, sendo assim, adequado para substâncias termolábeis. Além disto, podem ser combinados com outros processos de separação e permite, com facilidade, a ampliação de escala (KUMAR et al., 2013; MULDER, 2000, PETRUS 1997).

De um modo geral, os PSM separam duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes na solução. A fase que atravessa a membrana é conhecida como permeado ou filtrado e a fase que permanece na alimentação, a qual, contém os solutos (ou sólidos suspensos) se chama concentrado ou retido (MULDER, 2000).

Segundo Cheryan (2012), as membranas podem ser classificadas de acordo com sua morfologia, estrutura, material e configuração. Para satisfazer as aplicações que se destinam, as membranas possuem diferentes morfologias, assim, são separadas em dois grandes grupos: porosas ou densas. Em uma membrana porosa a seletividade se dá por exclusão de tamanho, ou seja, depende do tamanho de poro e do tamanho das partículas da solução, nesse caso o mecanismo de transporte de massa é regido pela convecção. Por outro lado, uma membrana densa não apresenta poros ao longo da sua estrutura, sendo sua seletividade determinada pela interação entre o material da membrana e a solução. Nesse caso o mecanismo de transporte ocorre em três etapas: sorção da molécula na superfície da membrana, difusão ao longo do seu material e, por último, dessorção da molécula no lado do permeado (CHEN et al., 2006; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MULDER, 2000).

Quanto à estrutura, as membranas podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas). Quando há uma uniformidade no tamanho dos poros em toda sua extensão tem-se uma membrana simétrica, o que não ocorre com uma membrana assimétrica, por apresentarem diferentes tamanhos de poros. Nesse caso a camada com poros menores é responsável pela seletividade enquanto que a camada com poros maiores confere resistência mecânica a membrana. Essa classificação é válida tanto para membranas densas quanto para membranas porosas (CHERYAN, 1998).

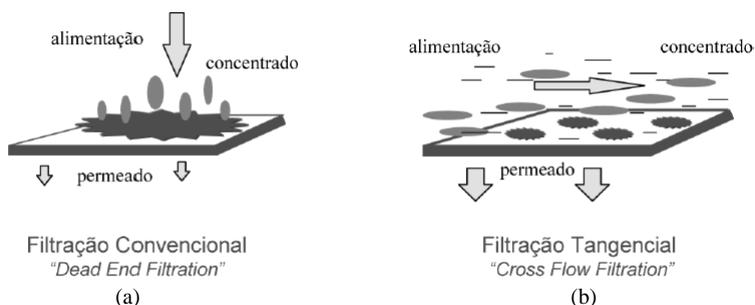
Em relação ao material que são constituídas, as membranas podem ser classificadas como orgânicas e inorgânicas. As membranas orgânicas, na sua maioria, são constituídas de polímeros, tais como acetato de celulose, polissulfona, polietersulfona e polifluoreto de vinilideno. Já as membranas inorgânicas, as mais comuns são as de cerâmica do tipo alumina, zircônia e sílica (CUI, MURALIDHARA, 2010).

Apesar das membranas inorgânicas possuírem maior resistência química, térmica e mecânica quando comparadas as orgânicas, a maioria das membranas comerciais são orgânicas devido ao seu baixo custo e exigir um menor cuidado ao manuseio. Outra característica que chama grande atenção nas membranas poliméricas é a possibilidade da sua fabricação utilizando blendas poliméricas, conferindo assim características específicas para determinadas finalidades, por exemplo, confeccionar membranas mais ou menos hidrofílicas para a permeação de soluções de caráter hidrofóbico ou hidrofílico ou produzir membranas com uma maior resistência mecânica e/ou térmica para

processos que necessitem destas características (CUI, MURALIDHARA, 2010; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; PETRUS, 1997).

Em um PSM também difere o modo de operação, visto que o escoamento pode ser de modo convencional (*dead-end filtration*) ou tangencial (*crossflow filtration*). No caso de uma solução ser operada através do modo convencional, esta escoará perpendicularmente à superfície da membrana, apresentando um rápido acúmulo de componentes da solução sobre esta (Figura 1.a). Já no processo com escoamento tangencial (Figura 1.b), a solução escoou paralelamente a sua superfície, o que limita o acúmulo de componentes sobre a membrana tornando o processo mais eficiente (CHERYAN, 1998; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MULDER, 2000).

Figura 1. Esquema da filtração convencional (a) e tangencial (b).



Fonte: HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006.

Os processos de filtração com líquidos geralmente usam como força motriz a diferença de pressão, como por exemplo, a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). Os processos de MF e de UF baseiam-se em uma barreira porosa e possuem como mecanismo de separação, a exclusão por tamanho de poros e o transporte através dos poros é por convecção. Já a OI utiliza membranas densas em que prevalecem os mecanismos de solubilização e difusão. A NF se enquadra em uma região de transição entre a UF e OI, uma vez que possui superfície carregada e o mecanismo de separação combina os efeitos de exclusão de tamanho e de Donnan. De um modo geral, definiram-se as seguintes faixas de pressão: entre 0,2 a 3,5 bar, para a MF; 0,5 a 5,0 bar, para a UF; 1,5 a 40 bar para a NF; e de 20 a 100 bar, para a OI (CHERYAN, 1998; MULDER, 2000).

A seguir será dada ênfase para o processo de UF, visto que é o foco deste trabalho.

2.1.1. Ultrafiltração

O processo de UF pode ser considerado um método simultâneo de fracionamento, purificação e concentração de componentes como, açúcares, polímeros, partículas coloidais e proteínas (BAKER, 2012).

De acordo com sites de fabricantes (Microdyn-Nadir, Laffi Filtration) a maioria das membranas de UF disponíveis no mercado são produzidas com materiais poliméricos tais como polisulfona (PS), poliétersulfona (PES), polipropileno (PP), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e acetato de celulose (CA). Além disso, também há membranas de materiais inorgânicos, principalmente de alumina e zircônia. São membranas porosas, logo seu princípio de seletividade se dá por exclusão de tamanho, ou seja, é determinada pelo tamanho molecular do soluto em relação ao tamanho de poro da mesma e o transporte de solvente é diretamente proporcional a pressão aplicada no sistema. Sua estrutura é assimétrica, composta, de modo geral, por uma superfície com poros menores, os quais ditam a seletividade da membrana, e uma camada inferior com poros maiores, a qual é responsável pela resistência mecânica da mesma (MULDER, 2000).

Assim, pelo perfil de fracionar macromoléculas e possuírem uma estrutura assimétrica, as membranas de UF são comumente caracterizadas pela sua massa molar de corte (MMC), do que pelo tamanho de poros. Ou seja, a MMC, expressa em Dalton (Da), é a medida da retenção característica de uma membrana em relação a um determinado soluto. Logo, a seletividade se dá pela ação de barreira de compostos com massa molar acima da MMC da membrana (BAKER, 2012; MULDER, 2000). Para Cheryan (1998), a MMC típica para membranas de UF está na faixa de 10 a 500 kDa. Vale salientar que a MMC é apenas uma referência, visto que o tamanho molecular do soluto pode variar conforme a condição do meio, natureza do soluto e também pelo fato da membrana apresentar uma distribuição de tamanho de poro (CUI, MURALIDHARA, 2010; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

O processo de UF encontra aplicações em diferentes ramos da indústria, seja ela alimentícia, química, farmacêutica, têxtil, papel e metalúrgica, como proposto por fabricantes (Microdyn-Nadir, Laffi Filtration). Especificamente na indústria de alimentos, a UF é aplicada em processos de recuperação de amido, proteínas e compostos

funcionais de vegetais como a soja e a batata, na concentração e separação de derivados de ovo, pasteurização a frio, clarificação de sucos e bebidas alcoólicas, refino de óleos vegetais, fracionamento do leite e recuperação e concentração de proteínas do soro de leite (CUI, MURALIDHARA, 2010). Entre os exemplos citados, o processamento do soro de leite, com intuito de recuperar e concentrar as proteínas, é o que mais emprega as técnicas de separação com membranas e foi um dos primeiros líquidos da indústria de alimentos a ser processado em larga escala empregando membranas (MADAENI; SHARIFNIA; MORADI, 2001).

Assim, na indústria de laticínios a UF é o PSM com maior destaque, visto que componentes de baixa massa molecular, como lactose e sais, tendem a passar pela membrana e as proteínas, moléculas maiores, ficam retidas. Este processo vem se tornando cada vez mais consolidado pois permite sua integração com outros processos, agrega qualidade ao produto final, a partir de rejeitos cria sub produtos de valor agregado, os quais podem ser vendidos diretamente ao consumidor ou voltar para indústria como aditivos funcionais em alimentos e oferecem uma redução de consumo energético, visto que em um único processo consegue fracionar e concentrar (BRANS et al., 2004).

Contudo, apesar de ser uma operação consolidada no processamento de soluções proteicas, como todo PSM, a UF apresenta fatores limitantes no seu desempenho: a camada polarizada e o *fouling*. Estes fatores estão diretamente ligados à eficiência do processo, já que afetam o fluxo permeado e a seletividade da membrana. Assim, há necessidade de se desenvolver estratégias para diminuir a interação superfície/soluto e por consequência aumentar o rendimento e eficiência do processo (BRANS et al., 2004).

2.2. FENÔMENOS QUE LIMITAM O PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

O principal problema do uso de membranas em processos industriais é o declínio do fluxo permeado ao longo do tempo de filtração. Diversos podem ser os fatores ligados a esta queda de desempenho do processo, dentre os quais destacam-se: polarização por concentração, camada gel e incrustação (*fouling*). Esses fenômenos geram uma resistência adicional ao transporte através da membrana e estão fortemente ligados ao tipo de membrana e a solução de alimentação (MULDER, 2000).

A polarização por concentração é caracterizada pelo acúmulo de soluto próximo à superfície da membrana, ou seja, devido à seletividade do processo haverá um aumento de concentração das espécies retidas sobre a superfície da membrana. Assim, um gradiente de concentração é formado entre a região de alimentação e a região próxima a membrana fazendo com que ocorra uma difusão desses solutos acumulados no sentido oposto ao fluxo permeado, o que por consequência ocasiona a queda do fluxo permeado. A polarização por concentração é um fenômeno reversível fortemente afetado pelas condições de escoamento do sistema, ou seja, quanto maior for a velocidade tangencial de escoamento, menor será a camada polarizada (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MULDER, 2000).

Uma vez que a concentração de soluto sobre a superfície da membrana exceder seu limite de solubilidade, ocorrerá a gelificação da solução por supersaturação de macromoléculas, tal fenômeno é conhecido como camada gel. Esta deposição cria uma camada adicional de resistência a permeação, como se fosse uma segunda membrana. A velocidade de formação da camada gel depende das condições do sistema como velocidade de escoamento, tamanho e forma do soluto e interação soluto/membrana (BAKER, 2012; MULDER, 2000).

Já o *fouling* é o resultado de interações físicas e químicas entre soluto e membrana, sendo este irreversível. Este fenômeno pode ocorrer por adsorção de moléculas do soluto na superfície e/ou no interior dos poros da membrana e pelo entupimento dos poros pelo soluto ou partículas em suspensão. O *fouling* está diretamente ligado às características físicas e químicas da membrana, tipo e concentração de solutos presentes na solução, temperatura, pH e tempo de operação (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

Como visto, o *fouling* é um fenômeno inerente ao PSM por ocorrer devido a interações químicas e físicas entre soluto/membrana, logo, não é possível minimizá-lo apenas com alterações de condições de processo, como a velocidade de escoamento. Desta forma, o grande desafio dos PSM é a redução e o controle destes fenômenos indesejáveis ao processo.

2.3. ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DA INCRUSTAÇÃO

Embora os efeitos da incrustação em PSM não possam ser totalmente eliminados, o emprego de algumas estratégias físicas e químicas pode minimizá-los.

Nesse contexto, a abordagem mais utilizada é a otimização dos parâmetros de operação. Neste caso, ao se projetar um sistema de separação com membranas deve-se levar em consideração a necessidade de um pré-tratamento da solução, a configuração do módulo e as condições do sistema tais como velocidade de escoamento, pressão, pH, temperatura e ciclos de limpeza. Todas aplicadas de modo a reduzir os efeitos da incrustação (BAKER, 2012; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MULDER, 2000; WANG; LIU; LI, 2011)

Geralmente, como primeira ação realizada para minimizar os efeitos do *fouling* é a caracterização da solução filtrante, a fim de identificar os componentes que a compõe e então definir a necessidade de um pré-tratamento ou não desta solução, tal como um tratamento térmico, ajuste de pH, adição de agentes complexantes (EDTA) e pré-filtração com membranas de menor retenção (CHERYAN, 1998; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MULDER, 2000).

Em relação à configuração do módulo, no sistema de filtração tangencial a solução escoia paralelamente à superfície da membrana minimizando o acúmulo de material sobre sua superfície, o que gera queda do fluxo permeado até atingir estado estacionário de transferência de massa. Neste cenário, o controle das condições hidrodinâmicas pode ajudar ainda mais na redução das incrustações, uma vez que ao aumentar a velocidade de escoamento tangencial do sistema, a concentração de soluto na superfície da membrana é reduzida levando a diminuição da ocorrência de incrustações (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

A retrolavagem, o uso de promotores de turbulência, ultrassom, campo magnético e elétrico também são estratégias aplicadas para melhorar o procedimento de limpeza (MULDER, 2000). Mesmo aplicando essas estratégias, por se tratar do fenômeno de incrustação, ou seja, interação soluto/membrana, se faz necessário realizar ciclos de limpezas para aumentar a vida útil da membrana. A frequência da limpeza é escolhida conforme a otimização do processo e pode ser classificada em limpeza física e limpeza química. A limpeza física consiste na circulação de água no sistema para retirada de sujidades superfícies e da camada polarizada. Já a limpeza química é a principal técnica de operação para reduzir o *fouling* e envolve diferentes agentes químicos, separadamente ou em conjunto. Destaca-se que a escolha do método de limpeza e dos agentes químicos utilizados depende principalmente da configuração do módulo, resistência química da membrana e tipo de soluto (MULDER, 2000).

Apesar dos métodos citados auxiliarem na redução dos impactos da incrustação podem gerar resultados poucos vantajosos, uma

vez que: o aumento da velocidade de escoamento leva a um maior consumo de energia; o pré-tratamento da solução adiciona uma etapa no processo e pode gerar efeitos indesejáveis no produto; a realização de vários ciclos de limpeza além de proporcionar uma queda na produtividade devido as paralisações da linha de produção, é custoso devido ao gasto energético, de água e de agentes químicos durante o procedimento (CUI, MURALIDHARA, 2010).

O grupo de pesquisas do Laboratório de Separação com Membranas da Universidade Federal de Santa Catarina vem se aprofundando em estratégias para redução da incrustação e propõe o uso de campo magnético na solução de alimentação como alternativa, obtendo resultados positivos na recuperação da permeabilidade hidráulica (CARLESSO et al., 2015; SILVA, 2015; ZIN et al., 2016).

Outros métodos relacionados a alteração de propriedades da membrana estão sendo alvo de pesquisas para redução dos efeitos da incrustação no processo de filtração. Estes métodos envolvem a modificação da superfície de membranas, na qual a propriedade anti-*fouling* pode ser gerada pela redução na interação soluto/membrana, que por sua vez leva a uma queda na adsorção desses componentes na superfície, o que gera melhoria no desempenho do fluxo permeado (CHENG et al., 2012; CHERYAN, 1998; CUI, MURALIDHARA, 2010; WANG; LIU; LI, 2011).

A modificação da superfície de membranas, foco deste estudo, se mostra uma técnica versátil, apresenta resultados promissores e para melhor entendimento será detalhada no próximo item.

2.3.1. Modificação de superfície de membranas

Como já visto, a fim de melhorar a eficiência do PSM o entendimento das propriedades da membrana e sua interação com a solução filtrante é de grande valia. Assim, o desenvolvimento e/ou a modificação dessas propriedades para adaptar a membrana ao processo tem-se mostrado uma ótima estratégia, quando comparado as de caráter operacional.

Neste contexto, a modificação da superfície de membranas (MSM) resulta na alteração das suas propriedades superficiais, tais como molhabilidade, permeabilidade, biocompatibilidade e cargas eletrostáticas, com a finalidade de aumentar o seu desempenho no processo, de modo a preservar as propriedades já existentes do material, ou seja, a MSM é considerada uma técnica eficiente de alteração da propriedade química da membrana sem alterar sua barreira natural

(microestrutura) (CHEN; CHIAO; TSENG, 1996; CUI, MURALIDHARA, 2010; MORTARI, 2010; ZHOU et al., 2014; ZIN, 2017).

Tal estratégia pode ser realizada através da aplicação de técnicas físicas ou químicas, sendo que o revestimento da superfície com polímeros, enxertia de monômeros, tratamento com plasma e irradiação UV são destaques. O principal foco da MSM é a minimização da incrustação, através da queda da interação membrana/soluto pelo desenvolvimento de novas propriedades (CHENG et al., 2012; ULBRICHT; BELFORT, 1996; ZIN, 2017).

Na modificação física, os materiais interagem com a camada superficial da membrana, sem reação química, por meio de atração de van der Waals, interação eletrostática ou ponte de hidrogênio, ou seja, é uma modificação que apresenta um curto período de estabilidade, e por isso são geralmente aplicadas como pré-tratamento da superfície da membrana para então receber outro tipo de modificação (ASADOLLAHI et al., 2017; XU et al. 2017). Assim, dentro da modificação física podemos citar a radiação de alta energia, o plasma e a irradiação UV. Atualmente, a aplicação de plasma tem sido utilizada como pré-tratamento da superfície da membrana para a realização da modificação por enxertia. O plasma e a irradiação de elétrons e UV quando em contato com a superfície da membrana pode gerar rompimento de cadeias de moléculas, formação de grupos funcionais novos e/ou criação de sítios ativos que favorecem a enxertia de novos monômeros na superfície, conferindo novas propriedades a membrana (MACEDO et al., 2012; ULBRICHT; BELFORT, 1996; XU; CHEN; GE, 2017).

Já na modificação química, a interação entre componentes e superfície da membrana se dá por ligações covalentes, resultando em uma modificação com maior estabilidade (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017). Além disso, a modificação química é capaz de alterar significativamente as propriedades da membrana, por exemplo, aumento da sua hidrofiliabilidade. Consequentemente, ocorre o aumento do fluxo permeado e a redução da adsorção de solutos hidrofóbicos na superfície, aumentando de modo significativo o desempenho do processo (XU; CHEN; GE, 2017). As técnicas mais promissoras são as de enxertia e de cobrimento com polímeros hidrofílicos.

A enxertia (graftização) se dá pela inserção de polímeros (*grafting to*) ou monômeros (*grafting from*) na superfície da membrana. Nesta técnica, o processo de polimerização é iniciado, geralmente, pela ativação da superfície da membrana por plasma, radiação UV e corrente

elétrica para posterior ligação química entre monômeros/polímeros e a membrana (HILAL et al., 2004; MINKO, 2008). A ativação da superfície da membrana consiste basicamente na geração de radicais na superfície, para que em uma segunda etapa os monômeros entrem em contato com a superfície ativa e comecem as reações de inserção (enxerto). Este método afeta apenas a camada superficial da membrana, ou seja, forma uma nova camada na superfície sem gerar mudanças na microestrutura da membrana, o que auxilia na redução da incrustação e por consequência melhora o desempenho do processo de filtração (MA et al., 2007). Entretanto, possui algumas desvantagens, como a necessidade, em alguns casos, de reagentes tóxicos, e aplicação de uma técnica inicial para ativação da superfície da membrana, gerando maior custo ao processo (CHENG et al., 2012).

Além das MSM por reações ou tratadas com plasma, radiação UV, entre outros, há na literatura trabalhos que propõem a modificação por meio da técnica de revestimento, por imersão da membrana em soluções que contenham componentes com características desejadas. Dentro desta linha, nos últimos anos, pesquisadores vêm propondo o uso de um método inspirado na capacidade adesiva dos mexilhões, conhecido como *mussel-inspired*, o qual é alvo de estudo neste trabalho e será melhor detalhado a seguir.

2.3.1.1. Modificação de superfície de membranas por *mussel-inspired*

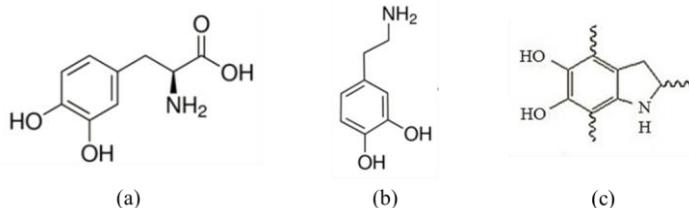
Como mencionado, o *mussel-inspired* (MI) é um método de revestimento inspirado na aderência de mexilhões em diversas superfícies, como areia, cascalho, pedras, casco de navio. Pesquisas demonstraram que esta propriedade de adesão é devida às proteínas adesivas, as quais tem a capacidade de solidificar em pouco tempo e aderir a uma determinada superfície em um ambiente úmido. Acredita-se que a 3,4-di-hidroxi-L-fenilalanina (DOPA) e aminoácidos de lisina são os componentes chave das proteínas adesivas (LEE et al., 2007; ZHANG et al., 2017)

A DOPA apresenta grupo catecol, o qual funciona como agentes de ligação para o revestimento de superfícies inorgânicas por fortes interações covalentes e não covalentes com substratos. Quando coexiste com o grupo amina (lisina) consegue o poder de aderir a uma grande variedade de materiais, inclusive orgânicos (LEE et al., 2007).

Assim, Lee et al. (2007) identificaram a dopamina (DA) como um monômero que apresenta os dois grupamentos, catecol e amina, na mesma estrutura, sendo um derivado da DOPA e quando colocada sob

as mesmas condições típicas do ambiente marinho (solução aquosa, presença de oxigênio, pH 8,5 e tamponada), a DA oxida e ocorre uma polimerização espontânea formando uma fina película de polímero, conhecida como polidopamina (PDA), com capacidade de adesão em diversas superfícies. Na Figura 2 estão apresentadas as estruturas químicas da DOPA, DA e PDA.

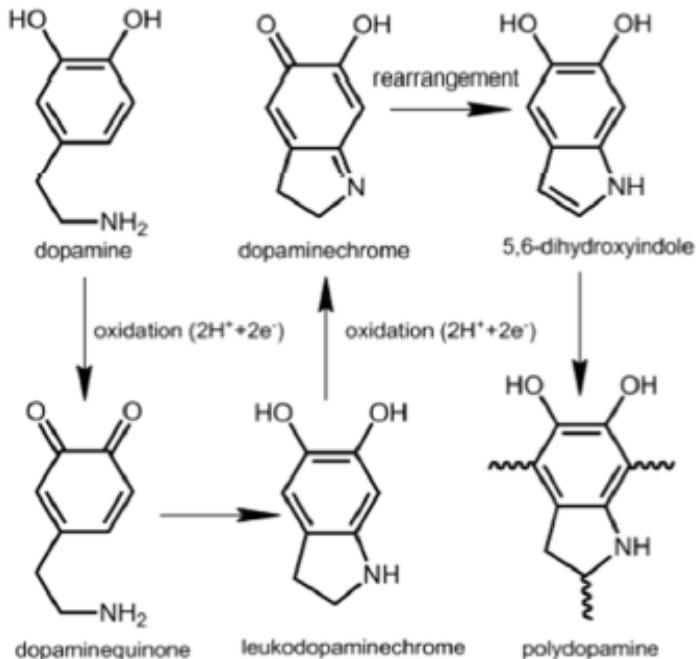
Figura 2. Estrutura química da (a) DOPA, (b) dopamina e (c) polidopamina.



A polimerização da DA, fornece estabilidade estrutural às moléculas por meio das interações do grupo catecol e da rede reticulada das cadeias moleculares proveniente da reação de polimerização. Ao final do processo, a superfície modificada com PDA apresenta característica hidrofílica e uma grande quantidade de grupos funcionais que podem sofrer uma série de reações criando novas condições para futuras modificações. E quando comparado a outros métodos de modificação, o MI apresenta melhor estabilidade, versatilidade, simplicidade e controle, a qual pode ser ajustado por mudança de pH, concentração, tempo de deposição e atmosfera (CHENG et al., 2012; FU et al., 2015; KASEMSET et al., 2013; WANG et al., 2017; WU et al., 2011; XI et al., 2009; XUE et al., 2017; YANG et al., 2015; ZHANG et al., 2013).

A partir dos avanços nas pesquisas, concluiu-se que a força de adesão do grupo catecol unida à formação da cadeia reticulada no processo de polimerização são os principais motivos da PDA apresentar propriedade adesiva em diversas superfícies. Entretanto, o mecanismo de polimerização ainda não está totalmente elucidado, havendo uma divergência entre autores. O mecanismo de oxidação e polimerização sugerido por Lee et al. (2007) demonstra que ligações covalentes e não covalentes são essenciais para formação da PDA (Figura 3). Já para Dreyer et al. (2012) os agregados de PDA ocorrem por meio de pontes de hidrogênio e interações π - π stacking. Por sua vez, Liebscher et al. (2013) propõem uma estrutura ligada covalentemente e as cadeias de PDA são ligadas em paralelo por meio de pontes de hidrogênio.

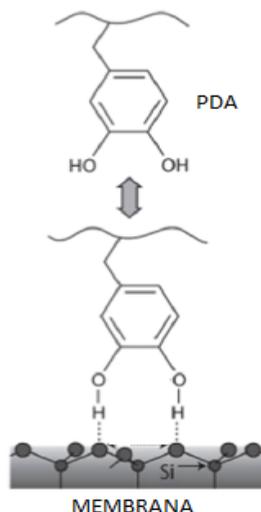
Figura 3. Possível mecanismo de reação e estrutura da polidopamina proposta por Lee et al. (2007).



Fonte: Adaptado de YANG et al., 2015.

Além disso, a deposição da DA sobre uma superfície também não está estabelecida. Acredita-se que para cada substrato a ligação ocorre de maneira diferente. No caso de membranas, pesquisas apontam que, em geral, a deposição pode ocorrer entre o grupo catecol e a superfície por pontes de hidrogênio, resultando em uma adesão primária de monômeros e oligômeros e com o decorrer da polimerização há completo recobrimento da membrana, conforme esquema da Figura 4 (LENG et al., 2013; YU et al., 2013).

Figura 4. Proposta do mecanismo de adesão entre PDA e superfície da membrana.



Fonte: Adaptado de YANG et al., 2015.

Destaca-se também que devido à presença de grupos amins na estrutura da DA é possível dissolver outros componentes na solução de DA, os quais podem reagir resultando em uma camada adicional na estrutura da PDA. Com a escolha adequada destes componentes, os revestimentos de PDA podem ser transformados em superfícies que possuem propriedades químicas específicas (LEE et al., 2007; YANG et al., 2015; ZHANG et al., 2017).

A polietilenoimina (PEI) é um composto promissor para a codeposição com a DA. Visto que é um polímero rico em amina (Figura 5), pode fornecer grupos hidrofílicos a membrana e consequentemente proporcionar uma propriedade anti-*fouling* a soluções hidrofóbicas. Além disso, cria novos sítios de reação, acelerando a deposição de PDA, fornecendo maior estabilidade química e uma maior resistência da modificação da superfície da membrana devido as ligações covalente existentes entre a DA/PDA e o PEI (FU et al., 2015; LV et al., 2015; YANG et al., 2014).

Pesquisas demonstraram que a codeposição simples de PDA e PEI se dá por meio de uma reação de reticulação entre os grupos aminos e catecol (YANG et al., 2014). O mecanismo de reação sugerido é pela reação de adição de Michael, na qual ocorre uma adição nucleofílica de

aminas primárias da PEI a um composto carbonila *alfa, beta*-insaturado da DA/PDA, e/ou por base de Schiff, que é a condensação de amina primária da PEI com os compostos carbonila da DA, conforme esquema da Figura 6 (LV et al., 2015; YANG et al., 2016).

Além da PEI outros compostos podem ser adicionados a solução de DA com o mesmo objetivo de se obter superfícies hidrofílicas e estáveis. A polivinilpirrolidona (PVP) é um composto promissor a ser usado na modificação de membranas, por ser um polímero hidrofílico e apresentar estabilidade química. Além disso, a molécula de PVP é uma forte aceptora de hidrogênio e a PDA é uma forte doadora de hidrogênios, o que as torna propensas a formar ligações de hidrogênio (JIANG et al., 2013).

Figura 5. Estrutura química da polietilenoimina.

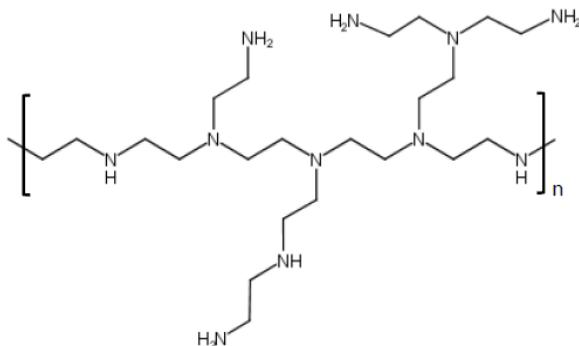
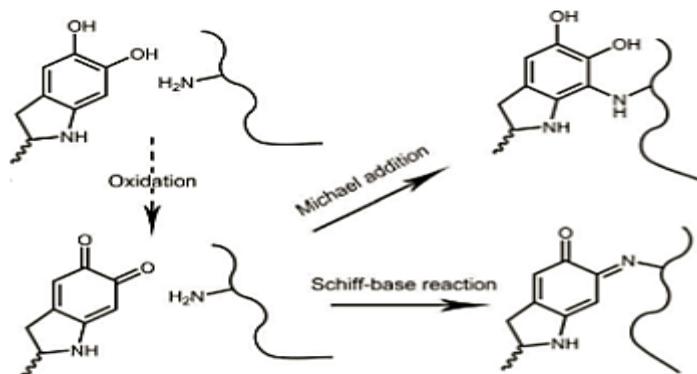


Figura 6. Proposta do mecanismo de reação entre PDA e PEI.



Fonte: YANG et al., 2016.

O primeiro trabalho utilizando dopamina para modificação de superfície de membranas foi reportado por Xi et al. (2009), no qual membranas de microfiltração de polietileno (PE), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e politetrafluoroetileno (PTFE) foram expostas por um determinado período de tempo em solução de DA, tendo como resposta uma melhoria na molhabilidade. Porém, observou-se uma queda no fluxo permeado de água devido ao bloqueio dos poros por agregados de PDA. Já Yang et al. (2014) propuseram a modificação pelo uso de PEI na solução de DA, tendo assim a deposição simultânea de dois polímeros na superfície de uma membrana de microfiltração de polipropileno (PP). Como resultado, a membrana modificada apresentou melhora na molhabilidade, aumento no fluxo permeado de água e propriedade anti-incrustante a emulsões oleosas. Por sua vez, Jiang et al. (2013) foram os primeiros a modificar membranas com DA e PVP, neste estudo, a membrana de microfiltração de PP foi imersa em solução de DA por um determinado tempo e depois imersa em solução de PVP, tendo como resultado melhora na hidrofiliicidade, molhabilidade, fluxo permeado de emulsão óleo-água e propriedade *anti-fouling*. A Tabela 1 apresenta outros estudos que utilizaram o método *mussel-inspired* para modificar superfície de membranas.

Tabela 1. Trabalhos de modificação de superfície de membranas pelo método *mussel-inspired*.

Membrana	Material	Objetivo	Polímero de revestimento	Solução permeada	Resultados	Referência
		Avaliar os efeitos nas propriedades da superfície da membrana modificada por codeposição com diferentes polímeros			1. Aumento fluxo de água 2. Aumento hidrofobicidade 3. Propriedade <i>anti-fouling</i> (sequência: PEG>PVP>PVA)	HE et al., 2017
	PVDF	Desenvolver membranas superhidrofólicas e resistentes ao <i>fouling</i>	DA/PEG/PVA/PVP	emulsão oleosa	1. Aumento hidrofobicidade 2. Aumento fluxo de água 3. Resistente ao <i>fouling</i>	SHI et al., 2016
	PVDF	Estudar o efeito da razão DA/PEI nas propriedades da membrana modificada	DA/KH550/TiO2	emulsão oleosa	Aumento da concentração do PEI aumenta o fluxo de água, a hidrofobicidade da membrana e queda na adsorção proteica	YANG et al., 2016
MF	PP	Produzir membrana superhidrofólica para separar óleo/água	DA/PEI	BSA	1. Melhor tempo de deposição: 24h 2. Aumento hidrofobicidade 3. Boa seletividade 4. Resistente ao <i>fouling</i>	XIANG; LIU; XUE, 2015
	PVDF	Investigar efeito da modificação nas propriedades da membrana	DA	emulsão oleosa	1. Aumento fluxo de água 2. Aumento hidrofobicidade 3. Sem danos na estrutura 4. Camada depositada estável	JIANG et al., 2010
	PE	Avaliar a resistência a adesão de BSA	DA/PEG	BSA	1. Maior tempo de deposição menor o fluxo de água 2. Adesão ao BSA foi reduzida	MCCLOSKEY et al., 2010
	PVDF					

Membrana	Material	Objetivo	Polímero de revestimento	Solução permeada	Resultados	Referência
	PES	Obter membrana com propriedade anti- <i>fouling</i>	DA/PC	BSA	Resistente ao fouling de proteína e de óleo	XUE et al., 2017
	PAN	Produzir membrana de NF para retenção de sais	DA/PEI	emulsão oleosa Sais	1. Rejeição de corantes e íons metálicos	XU et al., 2016
	PAN	Produzir membrana de NF para retenção de sais	DA/PEI	BSA Sais	1. Rejeição a cátions multivalentes	LY et al., 2015
UF	PES	Avaliar performance de anti- <i>biofouling</i>	DA	BSA	1. Reduz tamanho de poros 2. Aumenta hidrofobicidade 3. Queda na adsorção proteica	LI et al., 2014
	PES	Avaliar as propriedades da superfície da membrana modificada	DA	BSA	1. Queda da permeabilidade com o aumento do tempo de deposição 2. Aumento da hidrofobicidade	CHENG et al., 2012
OI	TFC	Aumentar fluxo de água	DA	NaCl	3. Propriedade anti- <i>fouling</i>	HUANG et al., 2015

PVDF – poli(fluoreto de vinilideno); PP – Polipropileno; PE – Polietileno; PES – Polietersulfona; PAN – Poliacrilonitrila; TFC – Thin film composite; BSA – albumina do soro bovino.

Dentre os trabalhos citados na Tabela 1, é possível observar que o método MI para modificação de superfície de membranas, apesar de recente, está sendo amplamente estudado para as mais diversas finalidades, visto que sua execução é simples, versátil e apresenta excelentes resultados.

De acordo com a literatura, grande parte dos estudos são voltados para membranas de microfiltração (MF), principalmente com intuito de aumentar sua hidrofiliicidade levando a uma resistência ao *fouling* para tratamento de águas residuais, como as emulsões oleosas. Observando a evolução das pesquisas, não apenas o recobrimento com DA foi estudado, como começaram a ser avaliados também os efeitos da codeposição de DA com outros polímeros. Esses trabalhos têm como respostas o aumento da permeabilidade e hidrofiliicidade da membrana e melhorias na recuperação de fluxo, sendo a PEI um dos polímeros destaque.

As membranas de ultrafiltração (UF) também passaram a ser alvo de estudos nessa linha, com o mesmo intuito de aumentar a hidrofiliicidade e a resistência à incrustação. A modificação da superfície de membranas de UF têm sido motivadas para melhorar o desempenho na filtração de soluções proteicas, ou ainda para produzir membranas de NF por um método mais simples e versátil. Assim como nas membranas de MF, os resultados obtidos na modificação de UF por MI também têm sido excelentes.

Entretanto, há poucos relatos na literatura de modificação por MI em UF pela codeposição de DA com outros polímeros, como o PEI. Outro ponto a destacar é o baixo número de estudos em relação à avaliação do desempenho do processo e dos efeitos nas propriedades das membranas quando se varia as concentrações de polímero na solução de modificação, o tempo de deposição e o impacto da modificação em relação a MMC, visto que alguns autores mencionam a diminuição dos tamanhos de poros após a modificação.

Além disso, a PVP, polímero amplamente utilizado na produção de membranas por inversão de fases e em outros métodos de modificação por ser altamente hidrofílico (ABDEL-KARIM et al., 2017; ALPATOVA et al., 2013; BASRI; ISMAIL; AZIZ, 2011; CHANG et al., 2014; JUNG et al., 2004; LV et al., 2006; QIN et al., 2003; SONG; KIM, 2013) é um composto com grande potencial a ser utilizado como copolímero na modificação de membranas de UF pelo método *mussel-inspired*. No entanto, até o momento não foram encontrados relatos na literatura de seu uso em membranas de ultrafiltração.

Diante do que foi relatado, respostas ainda são necessárias para o aperfeiçoamento do método MI e posterior consolidação junto aos PSM. Assim, estudos quanto a modificação da superfície de membranas de UF a partir da codeposição de DA e de polímeros com características específicas, avaliando variações das condições do processo de modificação como tipo e concentração de polímeros, tempo de deposição e tamanho de poro da membrana são de fundamental importância para o esclarecimento dos mecanismos envolvidos na modificação e para o aprimoramento do desempenho do processo de permeação.

REFERÊNCIAS

ABDEL-KARIM, A. et al. Fabrication of modified polyethersulfone membranes for wastewater treatment by submerged membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 36–46, 2017.

ALPATOVA, A. et al. Fabrication of porous polymeric nanocomposite membranes with enhanced anti-fouling properties: Effect of casting composition. **Journal of Membrane Science**, v. 444, p. 449–460, 2013.

ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; MUSAVI, S. A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review. **Desalination**, v. 420, n. April, p. 330–383, 2017.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 3. Ed. California: McGraw-Hill, 575p, 2012.

BASRI, H.; ISMAIL, A. F.; AZIZ, M. Polyethersulfone (PES)-silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity. **Desalination**, v. 273, n. 1, p. 72–80, 2011.

BRANS, G. et al. Membrane fractionation of milk: State of the art and challenges. **Journal of Membrane Science**, v. 243, n. 1–2, p. 263–272, 2004.

CARLESSO, F.; ZIN, G.; SOUZA, S. M. A. G. U.; DI LUCCIO, M.; SOUZA, A. A. U.; OLIVEIRA, J. V. Magnetic field on fouling control of ultrafiltration membranes applied in treatment of a synthetic textile

effluent. *Environmental Technology*, v. 37, p. 952-959, 2015.

CHANG, X. et al. Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly(vinylidene fluoride)(PVDF) ultrafiltration membrane performance. *Applied Surface Science*, v. 316, p. 537–548, 2014.

CHEN, M.-H.; CHIAO, T.-C.; TSENG, T.-W. Preparation of sulfonated polysulfone/polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, n. 7, p. 1205–1209, 1996.

CHENG, C. et al. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. *Journal of Membrane Science*, v. 417–418, n. June, p. 228–236, 2012.

COM, P.; PEG, E. D. E.; POLIMERIZAÇÃO, V. I. A. IX Oktoberfórum □ PPGEQ. 2010.

FU, Q. et al. A facile and versatile approach for controlling electroosmotic flow in capillary electrophoresis via mussel inspired polydopamine/polyethyleneimine co-deposition. *Journal of Chromatography A*, v. 1416, p. 94–102, 2015.

HE, Y. et al. Dopamine-induced nonionic polymer coatings for significantly enhancing separation and antifouling properties of polymer membranes: Codeposition versus sequential deposition. *Journal of Membrane Science*, v. 539, n. June, p. 421–431, 2017.

HILAL, N. et al. Surface modified polymeric membranes to reduce (bio)fouling: A microbiological study using *E. coli*. *Desalination*, v. 167, n. 1–3, p. 293–300, 2004.

HUANG, Y. et al. Synthesis and characterization of a polyamide thin film composite membrane based on a polydopamine coated support layer for forward osmosis. *RSC Adv.*, v. 5, n. 128, p. 106113–106121, 2015.

JIANG, J. et al. Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(*n*-vinyl pyrrolidone). *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 5, n. 24, p. 12895–12904, 2013.

JIANG, J. H. et al. Surface modification of PE porous membranes based on the strong adhesion of polydopamine and covalent immobilization of heparin. **Journal of Membrane Science**, v. 364, n. 1–2, p. 194–202, 2010.

JUNG, B. et al. Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 243, n. 1–2, p. 45–57, 2004.

KASEMSET, S. et al. Author's personal copy Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil / water separation. v. 426, p. 208–216, 2013.

KUMAR, P. et al. Perspective of membrane technology in dairy industry: A review. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 26, n. 9, p. 1347–1358, 2013.

LEE, H. et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 2007.

LENG, C. et al. Interfacial structure of a DOPA-inspired adhesive polymer studied by sum frequency generation vibrational spectroscopy. **Langmuir**, v. 29, n. 22, p. 6659–6664, 2013.

LI, F. et al. Surface modification of PES ultra filtration membrane by polydopamine coating and poly (ethylene glycol) grafting: Morphology, stability, and anti-fouling. v. 344, p. 422–430, 2014.

LV, R. et al. Preparation and characterization of EVOH/PVP membranes via thermally induced phase separation. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 700–706, 2006.

LV, Y. et al. Nano filtration membranes via co-deposition of polydopamine / polyethylenimine followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 50–58, 2015.

MA, X. et al. Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly(vinyl alcohol). **Journal of Membrane Science**, v. 300, n. 1–2, p. 71–78, 2007.

MADAENI, S. S.; SHARIFNIA, S.; MORADI, G. Chemical Cleaning

of Microfiltration Membranes Fouled by Whey. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 48, n. 2, p. 179–191, 2001.

MCCLOSKEY, B. D. et al. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3472–3485, 2010.

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

QIN, J. J. et al. Cellulose acetate hollow fiber ultrafiltration membranes made from CA/PVP 360 K/NMP/water. **Journal of Membrane Science**, v. 218, n. 1–2, p. 173–183, 2003.

SHI, H. et al. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 506, n. January, p. 60–70, 2016.

SILVA, F. L. Efeito de campo magnético sobre as características físico-químicas de uma solução de albumina de soro bovino (bsa) e seu desempenho na ultrafiltração. Dissertação de mestrado, Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, 90 f, 2015.

SONG, H. J.; KIM, C. K. Fabrication and properties of ultra filtration membranes composed of polysulfone and poly (1-vinylpyrrolidone) grafted silica nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 444, p. 318–326, 2013.

ULBRICHT, M.; BELFORT, G. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone. **Journal of Membrane Science**, v. 111, n. 2, p. 193–215, 1996.

WANG, R. et al. Mussel-inspired chitosan-polyurethane coatings for improving the antifouling and antibacterial properties of polyethersulfone membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 310–319, 2017.

WANG, S.; LIU, C.; LI, Q. Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: Controlling factors and

mechanisms. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 357–365, 2011.

WU, J. et al. Mussel-inspired chemistry for robust and surface-modifiable multilayer films. **Langmuir**, v. 27, n. 22, p. 13684–13691, 2011.

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

XIANG, Y.; LIU, F.; XUE, L. Under seawater superoleophobic PVDF membrane inspired by polydopamine for efficient oil/seawater separation. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 321–329, 2015.

XU, W.; CHEN, Q.; GE, Q. Recent advances in forward osmosis (FO) membrane: Chemical modifications on membranes for FO processes. **Desalination**, v. 419, n. June, p. 101–116, 2017.

XU, Y. C. et al. Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 555–564, 2016.

XUE, Q. et al. Cell membrane mimetic coating immobilized by mussel-inspired adhesion on commercial ultrafiltration membrane to enhance antifouling performance. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n. January, p. 1–11, 2017.

YANG, H.-C. et al. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 26, p. 10225–10230, 2014.

YANG, H.-C. et al. Surface Engineering of Polymer Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 42–59, 2015.

YANG, H. C. et al. Effects of polyethyleneimine molecular weight and proportion on the membrane hydrophilization by codepositing with dopamine. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 32, p. 1–10, 2016.

YU, J. et al. Adaptive hydrophobic and hydrophilic interactions of mussel foot proteins with organic thin films. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 39, p. 15680–15685, 2013.

ZHANG, X. et al. Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: Progress and prospects. **Applied Materials Today**, v. 7, p. 222–238, 2017.

ZHANG, Y. et al. A facile method for polyamide membrane modification by poly(sulfobetaine methacrylate) to improve fouling resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 164–170, 2013.

ZHOU, R. et al. Fabrication of antifouling membrane surface by poly(sulfobetaine methacrylate)/polydopamine co-deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 18–25, 2014.

ZIN, G. **Estratégias anti-incrustação na microfiltração de emulsões oleosas baseadas na modificação da superfície da membrana e no uso de campo magnético**. Tese de doutorado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, 2017.

3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO E DA MASSA MOLAR DE CORTE NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS PELO MÉTODO *MUSSEL-INSPIRED* UTILIZANDO DOPAMINA E POLIETILENOIMINA

Este capítulo se refere ao estudo do efeito da modificação da superfície da membrana (MSM) pelo método *mussel-inspired* (MI) por meio da deposição de dopamina (DA) e polietilenoimina (PEI) em membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração (UF). Para tal, este capítulo atende aos objetivos específicos expostos no item 1.2, Capítulo 3.

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Membranas

Três membranas poliméricas comerciais de UF foram estudadas. Suas principais características, segundo o fabricante (Microdyn-Nadir), são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Características das membranas utilizadas nos ensaios de modificação e filtração.

Membrana	UP020	UH030	UH050
Material	Polietersulfona	Polietersulfona hidrofílica	Polietersulfona hidrofílica
MMC (kDa)	20	30	50
T máx (°C)	95	95	95
Faixa pH	0 - 14	0 - 14	0 - 14

3.1.2. Reagentes e soluções

Antes da modificação, as membranas foram pré-tratadas em etanol PA 99% (Synth) por 2 horas, enxaguadas com água ultrapura e imersas em água ultrapura por 12 horas, para retirar possíveis preservantes e preencher os poros da membrana com água.

A solução de DA e PEI para modificação foi preparada com

cloridrato de dopamina (DA), polietilenoimina ($M_w = 800$ Da) e tris(hidroximetil)aminometano (Tris), todos adquiridos na Sigma-Aldrich (Brasil).

Solução de albumina do soro bovino (BSA) foi usada como solução modelo nos ensaios de filtração e adsorção proteica. A BSA foi adquirida na Sigma-Aldrich (Brasil), código A2153, com pureza maior que 96 % e massa molar de 66 kDa.

Os procedimentos de limpeza da membrana após o processo de filtração foram realizados com água ultrapura e hidróxido de sódio 0,02% (pH 10).

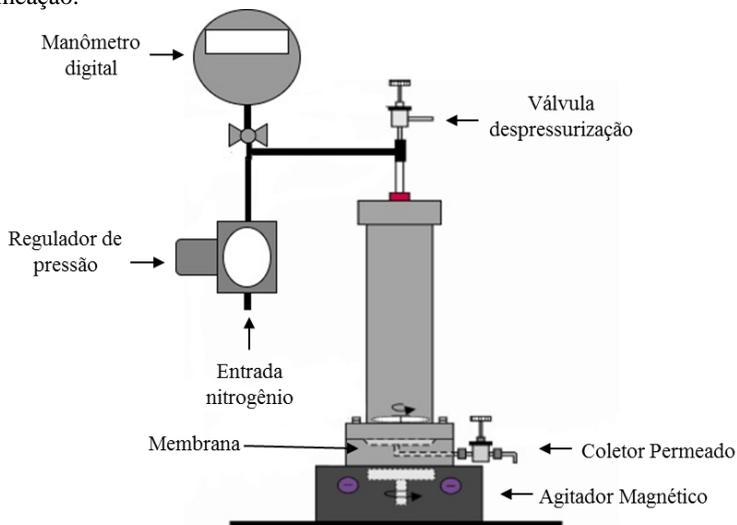
3.1.3. Modificação das membranas

A membrana pré-tratada foi colocada em placa petri (diâmetro de 9,2 cm) e sua borda fixada com anel de plástico. A DA e a PEI foram dissolvidas em 50 mL de solução tampão Tris (pH 8,5, 50 mM) com uma concentração fixa de 2 mg.mL^{-1} de DA e 2 mg.mL^{-1} de PEI e vertida na placa petri. A membrana imersa na solução foi agitada por um determinado tempo (1, 3, 6, 12 e 24 h) em agitador orbital (TECNAL TE-420) a 50 rpm e temperatura ambiente (25°C). Depois de completar o tempo de reação desejado, a membrana foi enxaguada com água ultrapura para remover o excesso de solução que não aderiu à superfície e armazenada em água ultrapura.

3.1.4. Ensaios de permeação

Os ensaios de permeação para determinar a permeabilidade hidráulica e o fluxo permeado da solução proteica nas membranas controle e modificada foram realizados em uma célula de filtração *dead-end*, escala laboratorial, feita de aço inoxidável, com volume de 500 mL e área filtrante de $9,6 \text{ cm}^2$. A força motriz utilizada foi a pressão, exercida pela injeção de nitrogênio na parte superior da célula e regulada por um manômetro digital (0-5 bar). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e sob agitação com objetivo de simular uma filtração tangencial. A pressão requerida para o sistema e sua despressurização era realizada por uma válvula reguladora e o permeado foi coletado por uma válvula micrométrica coletora *on-off* (Swagelok, modelo SS-42GS4) localizada na parte inferior da célula. A Figura 7 mostra um esquema do sistema de permeação utilizado.

Figura 7. Esquema do sistema de filtração dead-end utilizado nos ensaios de permeação.



Fonte: Adaptado de PENHA, 2014.

Antes de realizar os ensaios de permeação, a membrana controle foi pré-tratada, sendo imersa em álcool etílico PA por 2 horas, lavada com água ultrapura e imersa em água ultrapura por 12 horas, para remoção de possíveis preservantes e para total molhamento dos poros. As membranas modificadas, armazenadas em água ultrapura, foram usadas diretamente.

Para realização dos ensaios de permeabilidade hidráulica, a membrana foi colocada na célula de filtração e esta preenchida com água ultrapura. Então, o sistema foi pressurizado a 5,5 bar durante 1 hora mantendo a válvula coletora de permeado aberta para compactação da membrana. Em seguida, para obtenção do gráfico fluxo permeado *versus* pressão, o qual resulta em uma reta com início na origem e seu coeficiente angular corresponde a permeabilidade hidráulica da membrana, o volume permeado foi coletado por 1 minuto variando a pressão de 4 a 1 bar em intervalos de 1 bar a cada 15 minutos. O fluxo permeado (J) é calculado com base na Equação 1.

$$J = \frac{V_p}{t \times A} \quad (\text{Equação 1})$$

onde, V_p (L) é o volume permeado em uma membrana com área A (m^2), coletado por um tempo t (h).

Para os ensaios de filtração de BSA e testes de incrustação, a célula foi preenchida com uma solução de BSA de concentração $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6,5. A permeação foi realizada sob agitação e pressão constante de 4 bar por 2 horas. Para a obtenção da curva de fluxo permeado da solução ao longo do tempo de filtração foram realizadas, em intervalos de 15 minutos, coletas de permeado por 1 minuto. Ao final do processo alíquotas de permeado e retido foram coletadas e analisadas em relação ao teor de proteína total pelo método de Bradford (BRADFORD, 1976), para posterior cálculo de retenção da membrana (R), conforme Equação 2.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{P}{R}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

sendo que, P é a concentração de proteína no permeado (g.L^{-1}) e R é a concentração de proteína no retido (g.L^{-1}).

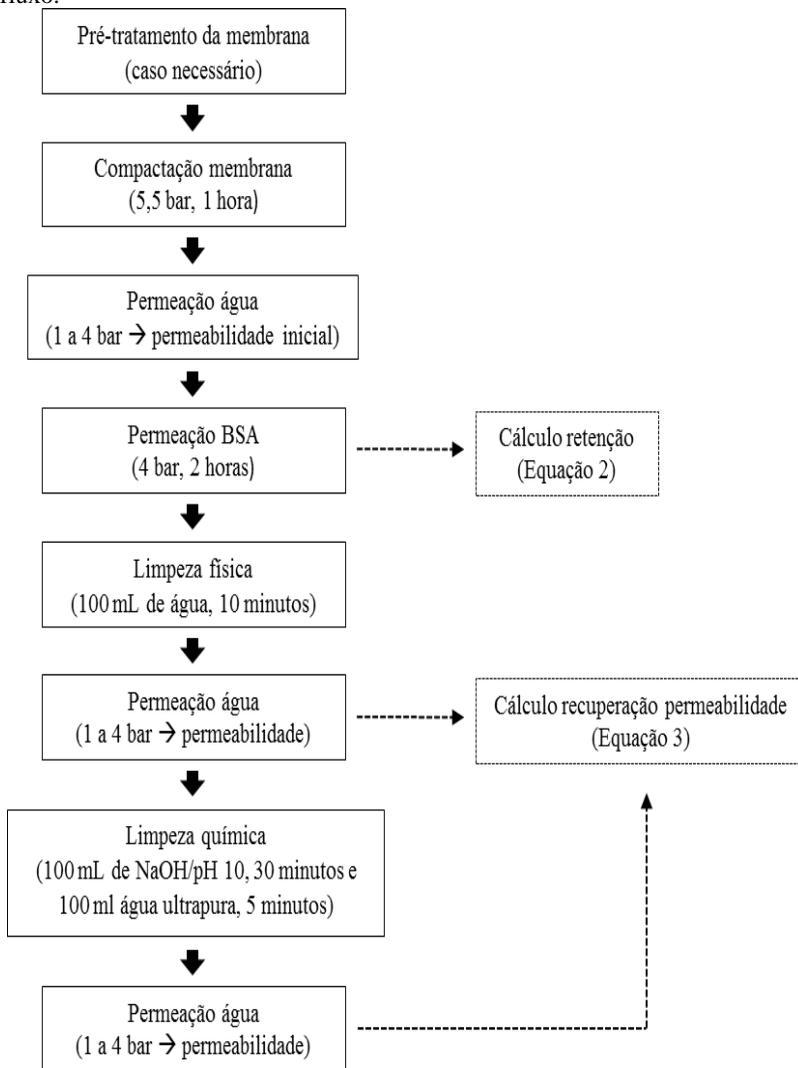
Ao término da permeação, foram realizados os procedimentos de limpeza física e química da membrana para avaliação do *fouling*. A limpeza física foi realizada com 100 mL de água ultrapura, sob agitação, por 10 minutos, mantendo a membrana acoplada na célula, sem pressurizar, já a limpeza química foi realizada com 100 mL de solução de hidróxido de sódio 0,02% (pH 10) por 30 minutos, sendo trocada a cada 15 minutos, sob agitação e sem pressurizar, e para finalizar lavada com 100 mL de água ultrapura por 5 minutos, também sob agitação e sem pressão com intuito de retirar o excesso de solução alcalina. Após cada procedimento de limpeza, física e química, foi realizado o ensaio de permeabilidade hidráulica para obter a recuperação do fluxo permeado (R_f) de água em relação ao inicial, conforme Equação 3.

$$R_f (\%) = \frac{P_f}{P_i} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

sendo que, P_f ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) corresponde a permeabilidade hidráulica após a limpeza física ou química e P_i ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) é a permeabilidade hidráulica inicial.

A limpeza química foi realizada apenas em meio alcalino visto que a solução permeada é composta apenas de proteína, logo a membrana apresenta apenas sujidades de natureza proteica as quais são facilmente eliminadas por soluções alcalinas. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. A Figura 8 apresenta o fluxograma do método de permeação realizado para melhor entendimento do processo de filtração de BSA e avaliação do *fouling*.

Figura 8. Fluxograma do processo de permeação de BSA e recuperação do fluxo.



3.1.5. Análises de caracterização das membranas

3.1.5.1. Ganho de massa em água

Para realizar o teste de ganho de massa em água foram utilizadas amostras de membranas no tamanho 1 cm x 2 cm, a membrana controle foi pré-tratada e seca em estufa por 2 horas, a 40 °C e a membrana modificada foi seca em estufa nas mesmas condições. Este teste compreendeu duas etapas, na primeira a imersão da amostra em água ultrapura por 12 horas e na segunda foi colocada em álcool etílico PA 99 % por 2 horas, lavada com água ultrapura e imersa em água ultrapura por 12 horas. O pré-tratamento com álcool teve como objetivo garantir a total molhabilidade dos poros da membrana. Este teste foi realizado em duplicata e o ganho de massa em água (M_a) foi calculado pela Equação 4.

$$M_a = \frac{M_m - M_s}{M_s} \quad (\text{Equação 4})$$

sendo que, M_a é dado em g de água/g membrana seca, com base nos valores de M_m (g) e M_s (g), que são a massa da membrana molhada e seca, respectivamente.

3.1.5.2. Ângulo de contato

O ângulo de contato foi medido no goniômetro RAMÉ – HART (modelo 250-F1), pelo método da gota séssil, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A medida foi realizada com água ultrapura gotejada por uma seringa manual, à temperatura ambiente, por um intervalo de 10 segundos com leitura dos ângulos a cada 1 segundo. O resultado apresentado corresponde à última leitura (10 segundos) de 3 amostras de membrana.

As membranas controle e modificada foram submetidas ao mesmo pré-tratamento do item 3.1.5.1, antes da realização da análise de ângulo de contato.

3.1.5.3. Adsorção proteica

A adsorção proteica é um método estático para avaliar a interação química entre o soluto, no caso a proteína, e a superfície da membrana.

As amostras foram cortadas no tamanho 1 cm x 2 cm, a membrana controle foi pré-tratada e seca em estufa por 2 horas, 40 °C e a membrana modificada foi seca na mesma condição. Após a secagem ambas foram colocadas em dessecador por 1 hora, pesadas e pré-tratadas novamente. Em tubo de ensaio a membrana foi imersa em 7 mL de solução de BSA, na concentração 0,5 g.L⁻¹ e pH 6,5, e levadas para agitação por 6 horas em agitador orbital (TECNAL TE-420) a 130 rpm e temperatura ambiente. Alíquotas de 50 µL de solução proteica foi coletada a cada 1 hora no intervalo de 0 a 6 horas para determinar a concentração proteína pelo método de Bradford ao longo do tempo e identificar o comportamento de adsorção do soluto na superfície. Um tubo controle, contendo apenas solução proteica também foi avaliado para se ter conhecimento do comportamento da concentração da solução com o passar do tempo. Um tubo com água e membrana controle também foi avaliado para verificar uma possível liberação de componentes da membrana que poderiam interferir na análise de quantificação de proteína. A massa de proteína adsorvida em relação à massa seca da membrana (q) foi calculada com base na Equação 5.

$$q = \frac{(C_i - C)V}{M_s} \quad (\text{Equação 5})$$

sendo que, C_i (g.L⁻¹) e C (g.L⁻¹) são as concentrações de BSA no início e ao longo do tempo, respectivamente. V (L) é o volume da solução que está no tubo e M_s (g) é a massa da membrana seca.

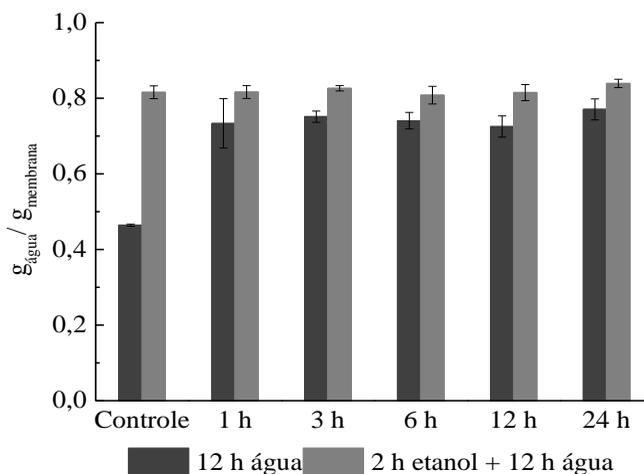
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Tempo da reação de modificação e seus efeitos nas propriedades da membrana

A fim de avaliar as membranas modificadas submetidas a diferentes tempos de deposição, membranas de PES com tamanho de poro 20 kDa foram imersas em soluções contendo 2:2 mg.mL⁻¹ de DA e PEI, respectivamente.

A Figura 9 apresenta o ganho de massa em água da membrana controle e das membranas modificadas com diferentes tempos de deposição (1, 3, 6, 12 e 24 horas) submetidas a dois tipos de pré-tratamento.

Figura 9. Ganho de massa em água das membranas UP020 controle e modificadas com concentração 2:2 mg.mL⁻¹ de DA/PEI em diferentes tempos de deposição (1, 3, 6, 12 e 24 horas) medido após dois diferentes pré-tratamentos. No primeiro, as membranas foram imersas em água por 12 horas. No segundo, as membranas foram imersas em etanol por 2 horas com posterior imersão em água por 12 horas.

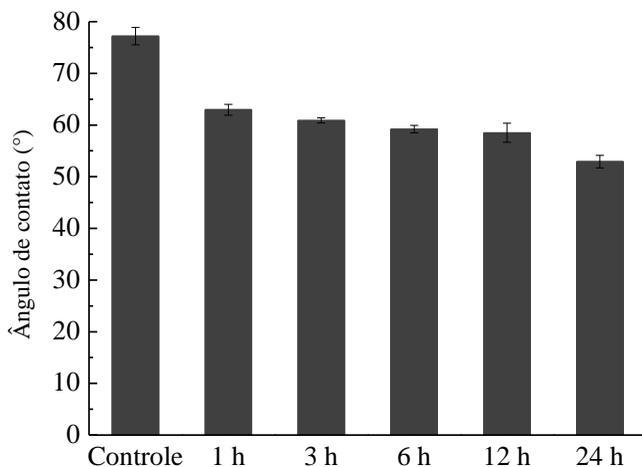


Para o primeiro tratamento (12 horas em água), as membranas modificadas, independente do tempo de reação, apresentaram um aumento do ganho de massa em água em torno de 60 % quando comparada com a controle. No segundo tratamento foi utilizado etanol (2 horas em etanol e 12 horas em água) a fim de diminuir a tensão superficial da membrana e facilitar a absorção de água e observa-se que todas as membranas apresentaram percentual semelhante de absorção de água. Tal resultado sugere que a codeposição com DA e PEI aumentou a afinidade da membrana com a água, de modo que não há necessidade de um pré-tratamento para garantir o molhamento completo da membrana. Outra observação é que possivelmente esta codeposição ocorreu somente na superfície da membrana, sem penetração dos poros, visto que a membrana controle e modificada absorveram a mesma quantidade

de massa de água após o segundo pré-tratamento. No entanto, o tempo de deposição não influenciou no aumento da capacidade de molhabilidade da membrana.

Para um melhor entendimento dos efeitos da modificação e do tempo de deposição em relação a hidrofiliicidade/molhabilidade da membrana, a Figura 10 apresenta os valores de ângulo de contato estático das membranas controle e modificadas.

Figura 10. Ângulo de contato de água das membranas UP020 controle e modificadas com concentração 2:2 mg.mL⁻¹ de DA/PEI em diferentes tempos de deposição (1, 3, 6, 12 e 24 horas).



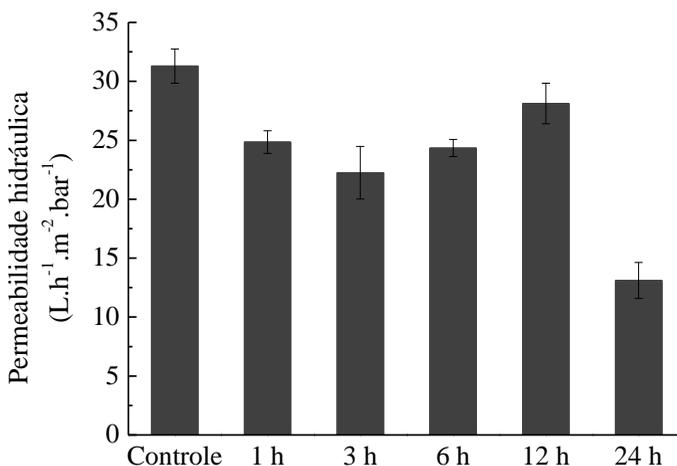
A membrana controle apresentou um ângulo de contato com a água de 77°, enquanto que todas as membranas modificadas apresentaram ângulos abaixo de 63°, o que representa uma queda de 18 %. Estes resultados indicam que a codeposição de DA e PEI leva a um aumento da hidrofiliicidade, o qual pode ser atribuído à estrutura hidrofílica (grupo catecol e amino) existentes na cadeia polimérica de PDA/PEI depositada sobre a camada seletiva da membrana.

Pelos valores de ângulo de contato, também foi possível observar que com o aumento do tempo de imersão da membrana na solução DA/PEI o ângulo de contato apresentou uma ligeira queda (indicativo de aumento do grau de hidrofiliicidade), o que era esperado,

pois maiores tempo de contato da solução de DA/PEI com a membrana maior a camada de polímero depositada sobre a superfície, por consequência mais grupos hidrofílicos presentes, proporcionando a queda do ângulo (KASEMSET et al., 2017). Tal fenômeno também foi observado por QUAN et al. (2016), na modificação de membranas de UF de poli(etileno glicol) (PEG) pela deposição de DA utilizando diferentes tempos de reação.

Em contrapartida, na Figura 11 observa-se que a permeabilidade hidráulica das membranas modificadas foi menor que a encontrada para a controle, independente do tempo de deposição.

Figura 11. Permeabilidade hidráulica inicial das membranas UP020 controle e modificadas com concentração 2:2 mg.mL⁻¹ de DA/PEI em diferentes tempos de deposição (1, 3, 6, 12 e 24 horas).



De um modo geral, tal comportamento sugere que quando a membrana é imersa na solução de DA/PEI e começa a reação de polimerização, a cadeia polimérica PDA/PEI se liga com a superfície da membrana recobrimo-a. Durante este recobrimento, devido aos agregados poliméricos formados pelo processo de polimerização, possivelmente ocorre a obstrução de parte dos poros presentes na membrana, o que leva a um aumento na resistência na transferência de massa diminuindo a permeabilidade hidráulica (ZHONG et al., 2017).

Os resultados indicam que a modificação provavelmente forma uma fina película na sua superfície, a qual resultou em uma menor resistência a molhabilidade, queda no ângulo de contato e redução da permeabilidade hidráulica por bloqueio dos poros.

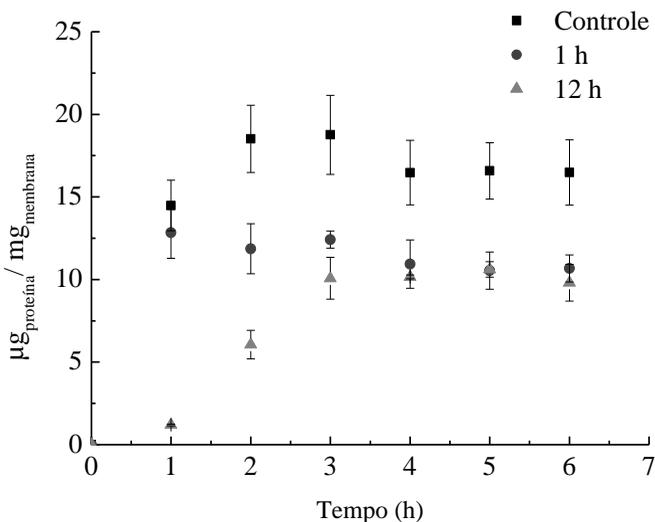
Em relação ao tempo de reação, as membranas modificadas por 1, 3, 6 e 12 horas tiveram uma redução média na permeabilidade em torno de 15 % quando comparadas com a controle, com exceção da membrana imersa em solução por 24 horas que apresentou uma queda de 58 % na permeabilidade. Esse comportamento indica que com o incremento do tempo de deposição ocorre a formação de mais agregados de PDA/PEI (maior cadeia polimérica) sobre a superfície da membrana e consequentemente podem-se formar filmes mais espessos, o que influencia na permeabilidade da membrana (KASEMSET et al., 2017). Tendências semelhantes na permeabilidade hidráulica também foram observadas por Cheng et al. (2012), McCloskey et al. (2010) e Miao et al. (2017).

Analisando os resultados até então apresentados, observa-se que a modificação pela codeposição de DA e PEI aumenta o grau de hidrofiliicidade da membrana de modo que com o aumento do tempo de reação esse efeito é mais expressivo. Isso ocorre devido à maior quantidade de grupos hidrofílicos disponíveis na superfície. Entretanto, quando se faz uso de tempos muito longos, o filme formado sobre a membrana é mais espesso refletindo em uma baixa considerável na permeabilidade hidráulica, o que pode levar à queda do desempenho da membrana. Assim, o tempo de 24 horas não se mostrou o ideal.

Já as membranas modificadas entre os tempos de 1 e 12 horas apresentaram comportamento semelhante, com aumento do grau de hidrofiliicidade sem comprometer significativamente o fluxo de água. Assim, foi investigado se um período curto de tempo de deposição (1 hora) já traz os benefícios esperados no desempenho da membrana ou se um tempo maior (12 horas) gera efeitos mais positivos para o processo, uma vez que a membrana modificada por 12 horas apresentou ligeira melhora nas propriedades de hidratação quando comparada com reações mais rápidas.

Para tal, o teste de adsorção proteica e a permeação de solução de BSA foram realizados com a membrana controle e modificada por 1 e 12 horas de tempo de deposição. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

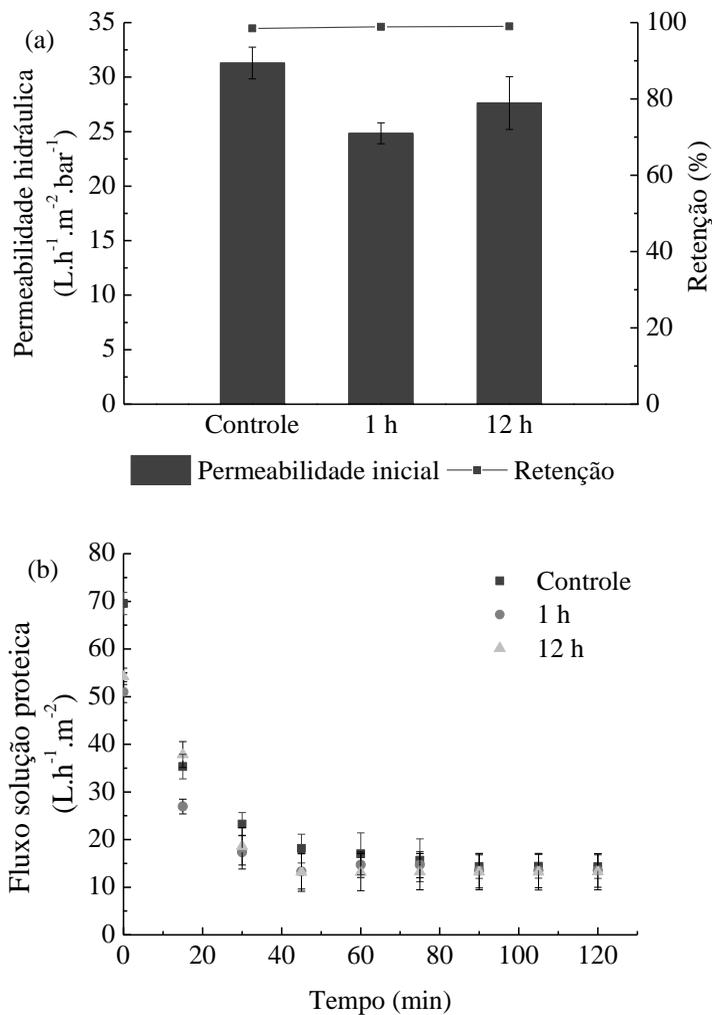
Figura 12. Massa de BSA adsorvida na superfície das membranas UP020 controle e modificadas com concentração 2:2 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de DA/PEI e tempos de deposição de 1 e 12 horas durante o teste de adsorção estático realizado com solução de BSA a uma concentração de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pelo período de 6 horas.

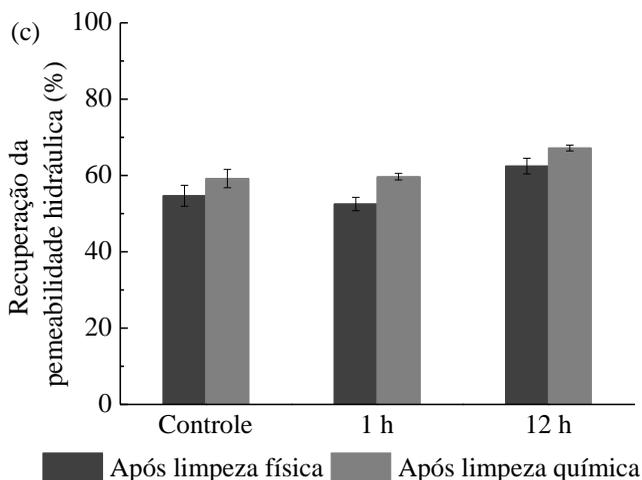


A Figura 12 mostra a análise de adsorção proteica pelo método estático, a qual analisa o comportamento da interação entre soluto e superfície ao longo do tempo. Comparando com a membrana controle, as membranas modificadas adsorveram menor massa de BSA nas mesmas condições e após 6 horas de contato, 31 % a menos de massa foi aderida. Tal comportamento ocorreu, provavelmente, porque as membranas modificadas apresentam maior grau de hidrofiliidade reduzindo sua interação com solutos hidrofóbicos.

Além disso, a membrana modificada por 12 horas mostra ter um menor potencial de adsorção proteica que a de 1 hora, visto que esta atinge o pico de adsorção na primeira hora e a de 12 horas adsorveu uma pequena quantidade, atingindo o pico após 3 horas de análise, ou seja, possui maior resistência à adesão de proteína. Esse resultado corrobora que quanto maior for tempo de reação, maior será a quantidade de grupos hidrofílicos aderidos à superfície da membrana e menor a interação com solutos hidrofóbicos.

Figura 13. Desempenho das membranas UP020 controle e modificadas com concentração de 2:2 mg.mL⁻¹ de DA/PEI e tempos de deposição de 1 e 12 horas na permeação de uma solução de BSA com concentração de 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica, (b) fluxo permeado de solução de BSA e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.





Em relação ao desempenho do processo de filtração, a Figura 13 (a) mostra que a retenção da membrana não foi alterada mantendo uma média de 99 % de retenção de BSA, para todas as membranas. Como mencionado, a permeabilidade hidráulica inicial das membranas modificadas diminuiu em torno de 15 % comparada com a controle.

O fluxo de solução proteica das membranas modificadas apresentou comportamento e valor similar ao controle ao longo das 2 horas de filtração (Figura 13 (b)). Apesar do revestimento com PDA/PEI aumentar o grau de hidrofiliicidade, este reduziu a permeabilidade hidráulica refletindo no desempenho do processo de filtração, não sendo possível ver alteração no comportamento do fluxo permeado de solução proteica nas membranas modificadas em relação ao controle.

Os resultados apresentados na Figura 13 (c) mostram que resultados de recuperação da permeabilidade após a limpeza física e química foram semelhantes para a membrana controle e modificada por 1 hora (58 % de recuperação). Contudo, para a membrana com tempo de deposição de 12 horas a recuperação da permeabilidade foi superior (67 % de recuperação), sugerindo que esta adsorveu menos proteína, corroborando com o teste de adsorção proteica (Figura 12).

Diante do exposto, o tempo de deposição de DA e PEI utilizado no método de modificação *mussel-inspired* afeta as propriedades hidrofílicas e o desempenho da membrana. Quanto maior o tempo de deposição, maior a quantidade de agregados poliméricos na superfície, e

por consequência maior a quantidade de grupos hidrofílicos presentes na superfície da membrana, a ponto de modificar seu grau de hidrofílicidade e diminuir a interação membrana/proteína. Por outro lado, a maior quantidade de grupos poliméricos agregados na superfície (que ocorre em reações com maior tempo de deposição) levou a um aumento da camada depositada, refletindo na queda da permeabilidade hidráulica e no desempenho de filtração.

Assim, a modificação da superfície da membrana UP020 realizada com 12 horas de reação e concentração DA/PEI de 2:2 mg.mL⁻¹ apresentou melhor desempenho, visto que a quantidade de PDA/PEI aderida na membrana não reduziu expressivamente a permeabilidade hidráulica (como observado na modificação de 24 horas) e refletiu na redução da adsorção proteica e maior recuperação de fluxo após a permeação de BSA.

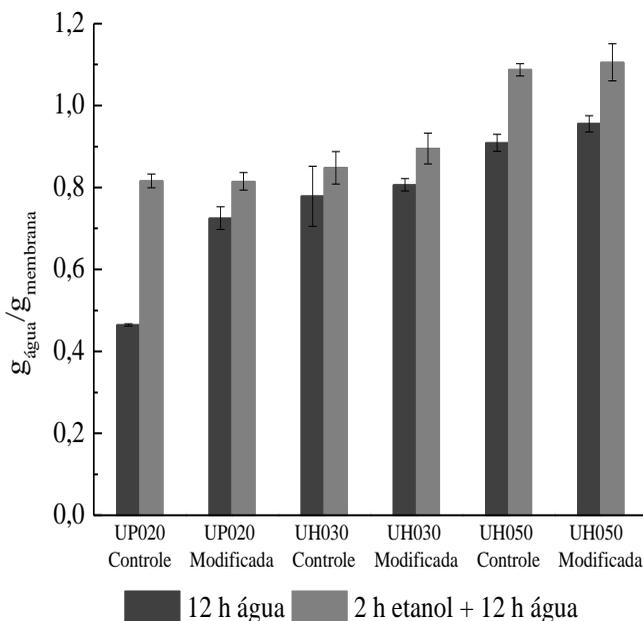
3.2.2. Massa molar de corte da membrana e sua relação com o desempenho na modificação da superfície

Após avaliar o efeito do tempo de reação da modificação por codeposição de DA/PEI na propriedade de hidratação e desempenho da membrana, investigou-se se o desempenho das membranas modificadas é dependente da MMC da membrana. Assim, membranas de ultrafiltração de PES e MMC de 20 kDa (UP020), 30 kDa (UH030) e 50 kDa (UH050) foram modificadas na condição que apresentou o melhor desempenho no estudo do tempo de reação (concentração DA/PEI 2:2 mg.mL⁻¹ e 12 horas de reação) e avaliadas por técnicas de caracterização e desempenho em filtração de solução proteica.

3.2.2.1. Caracterização da propriedade de hidratação

A Figura 14 apresenta a quantidade de água absorvida pelas membranas controle e modificadas em diferentes pré-tratamentos, como realizado na avaliação do tempo de reação.

Figura 14. Ganho de massa em água das membranas UP020, UH030 e UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas, medido após dois diferentes pré-tratamentos. No primeiro, as membranas foram imersas em água por 12 horas. No segundo, as membranas foram imersas em etanol por 2 horas com posterior imersão em água por 12 horas.

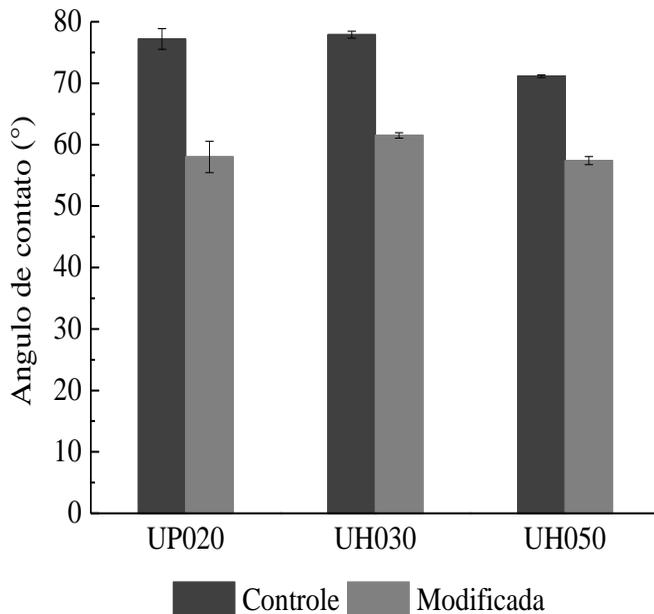


Com exceção da membrana UP020, na imersão em água por 12 horas as membranas modificadas apresentaram absorção de água similar à controle. Quando as membranas foram pré-tratadas por 2 horas em etanol e 12 horas em água não se observou diferença no ganho de água entre as membranas modificadas e controle.

Como a UH030 e UH050 são membranas com maior tamanho de poros, quando comparadas com a UP020, a resistência à permeação de água é menor na membrana e não há necessidade de pré-tratamento com etanol para facilitar a molhabilidade. Além disso, o polímero que constitui a membrana controle já possui caráter hidrofílico e o efeito da modificação não ficou tão evidente nesta análise.

A fim de quantificar o grau de hidrofiliicidade das membranas, a Figura 15 apresenta o ângulo de contato das membranas controles e modificadas.

Figura 15. Ângulo de contato da água das membranas UP020, UH030 e UH050, controle e modificada com concentração de 2:2 mg.mL⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.



Independentemente do tamanho de poro, as membranas controle apresentaram valores próximos de ângulo de contato, tendo assim um grau de hidrofiliicidade parecido. Todas as membranas modificadas apresentaram um decréscimo no ângulo, por volta de 20 %, ou seja, houve incremento da hidrofiliicidade semelhante, independentemente do tamanho de poros.

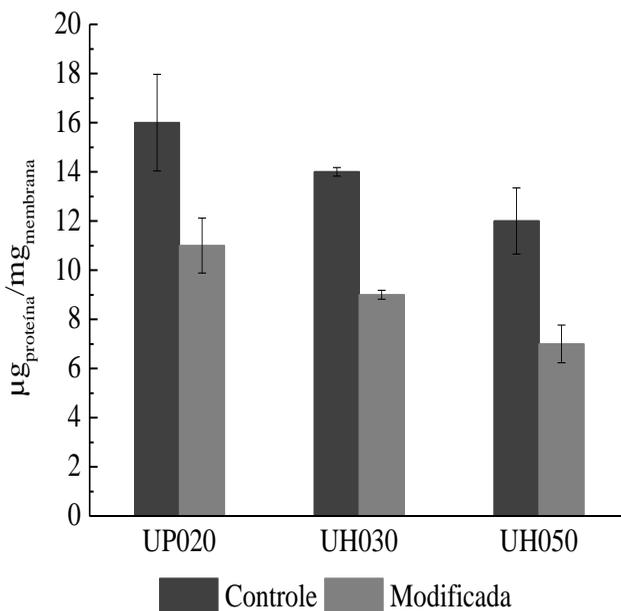
Possivelmente, como as membranas são compostas pelo mesmo polímero base, a PES, e modificadas nas mesmas condições de reação com solução DA/PEI, os valores de ângulo de contato apresentaram queda similar, visto ser uma análise diretamente ligada a característica do material que constitui a amostra. Ou seja, a modificação da superfície

pela deposição de DA/PEI alterou o grau de hidrofiliicidade na mesma proporção em membranas constituídas pelo mesmo polímero base, independente da MMC.

3.2.2.2. Adsorção proteica

A massa de BSA adsorvida na superfície das membranas controle e modificada, após 6 horas de imersão na solução proteica, está apresentada na Figura 16.

Figura 16. Massa de BSA adsorvida na superfície das membranas UP020, UH030 e UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL^{-1} de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas, durante o teste de adsorção estático realizado com solução de BSA a uma concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ pelo período de 6 horas.



Foi evidenciado que todas as membranas modificadas adsorveram uma quantidade menor de proteína em comparação com as membranas controle. Este comportamento era o esperado, uma vez que,

para materiais mais hidrofílicos a tendência é que uma menor quantidade de componente hidrofóbico adsorva em sua superfície. Ou seja, como é uma solução aquosa e esta entra em contato com uma superfície hidrofílica a interação entre a superfície da membrana e a água presente na solução é facilitada, e, conseqüentemente a interação membrana (hidrofílica) e proteína (hidrofóbica) ocorre em menor escala (SETHURAMAN ET AL., 2004).

A Figura 16 também mostra que quanto maior a MMC menor a massa de proteína adsorvida comparando a membrana modificada com a controle. A membrana UP020, UH030 e UH050 modificadas apresentaram uma queda de 31 %, 36 % e 42 % em massa de BSA adsorvida na superfície, respectivamente.

Uma possível explicação para este comportamento é que ao aumentar o tamanho de poro da membrana, a solução DA/PEI penetra com mais facilidade no material, recobrando os poros e a superfície, por conseqüência aumenta a resistência da membrana em adsorver a proteína.

3.2.2.3. Efeito da MMC em membranas modificadas por codeposição de DA/PEI na permeação de solução proteica

Para investigar o comportamento de incrustação das membranas na concentração de soluções proteicas foram realizados experimentos de filtração em célula do tipo *dead-end* com as membranas UP020, UH030 e UH050 controle e modificada por 12 horas com concentração de DA/PEI de 2:2 mg.mL⁻¹, respectivamente.

A Figura 17 apresenta os resultados da permeabilidade hidráulica e da retenção proteica, enquanto as Figuras 18 e 19 apresentam, respectivamente, o fluxo permeado da solução de BSA e a recuperação da permeabilidade hidráulica após os procedimentos de limpeza física e química.

Figura 17. Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica das membranas (a) UP020, (b) UH030 e (c) UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.

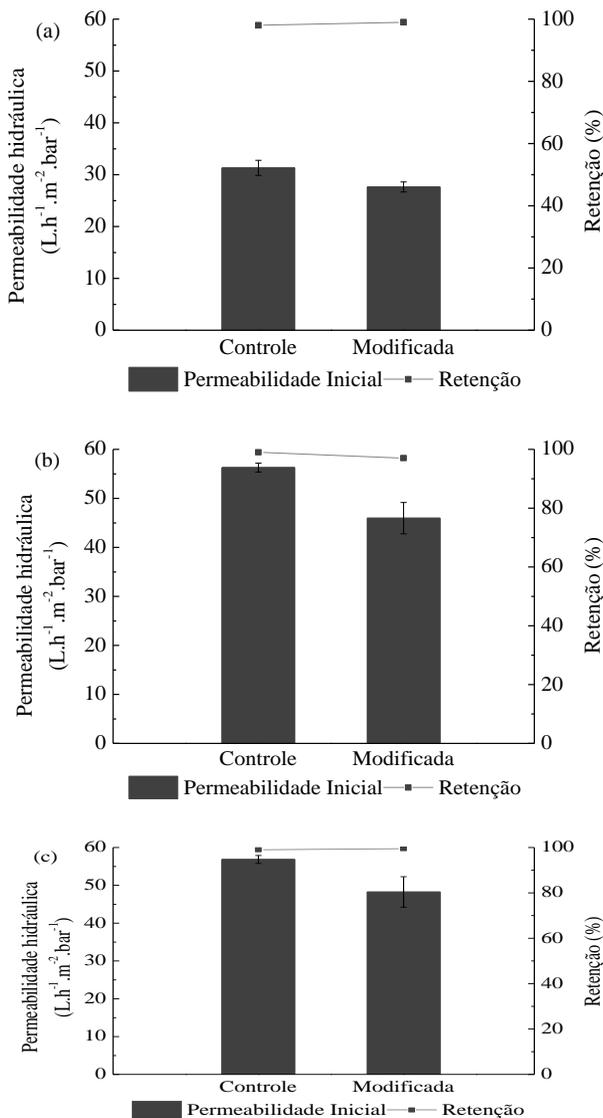


Figura 18. Fluxo permeado da solução de BSA das membranas (a) UP020, (b) UH030 e (c) UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL⁻¹ de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.

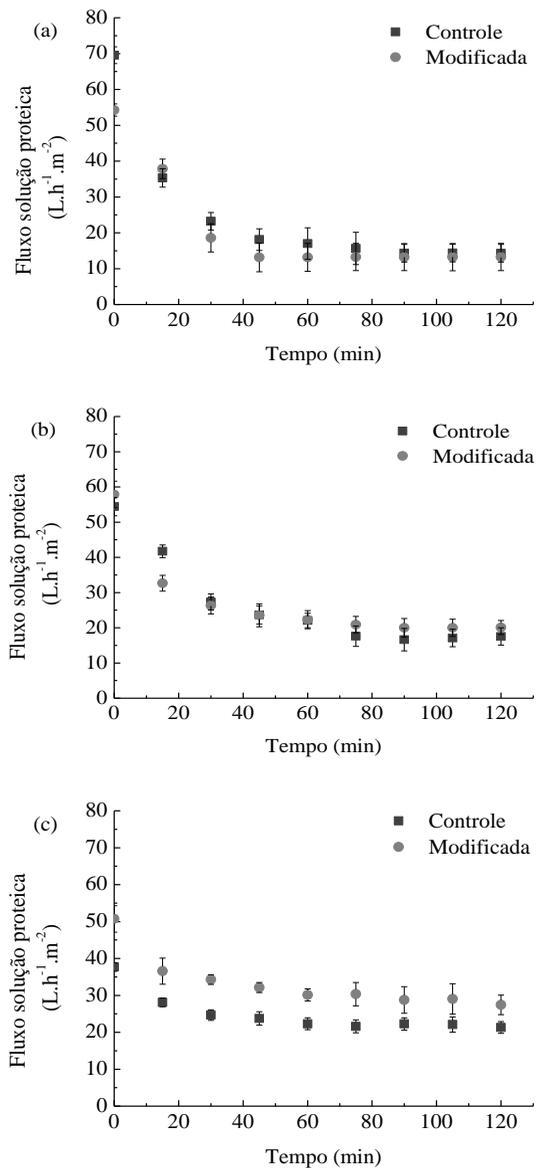
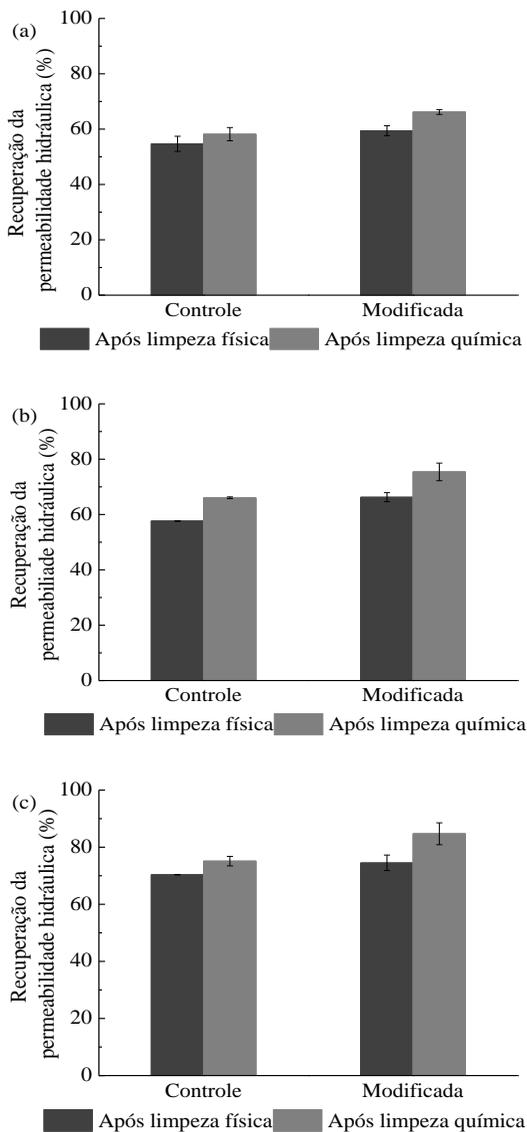


Figura 19. Recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química das membranas (a) UP020, (b) UH030 e (c) UH050, controle e modificada com concentração 2:2 mg.mL^{-1} de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.



Para as membranas testadas, todos os valores das retenções proteicas foram acima de 98 %. Esse comportamento era o esperado, uma vez que a MMC das membranas (UP020 – 20 kDa, UH030 – 30 kDa e UH050 – 50 kDa) são menores que o tamanho molecular do BSA, o qual situa-se em torno de 65 kDa.

Como mencionado e discutido no item 3.2.1, para a membrana UP020, a permeabilidade hidráulica das membranas tende a diminuir após o processo de modificação da sua superfície. Para as membranas com maior tamanho de poro, UH030 e UH050, o mesmo comportamento foi observado. Enquanto que para a UP020 a queda na permeabilidade após a modificação foi de 10 %, para a UH030 e UH050 essa queda foi em torno de 15 %. Essa diferença na porcentagem da queda de permeabilidade pode ser um reflexo da MMC da membrana, uma vez que a solução DA/PEI tem uma maior facilidade para penetrar nas membranas com maior tamanho de poro, o que pode levar a uma leve redução do tamanho de poros, comportamento já observado em outros estudos (KASEMSET et al., 2017; LV et al., 2015).

A Figura 18 apresenta o fluxo permeado de solução de BSA ao longo de 2 horas de filtração através das membranas UP020, UH030 e UH050 controle e modificada. Observa-se que com o aumento da MMC há uma pequena melhora no fluxo permeado final de solução, tanto na membrana controle quanto na modificada. Comportamento este devido à diminuição da resistência das membranas ao escoamento de água.

Os valores de fluxo permeado de soluções de BSA das membranas UP020, controle e modificada permaneceram similares do início ao fim do processo de filtração. A membrana UH030 também apresentou mesmo comportamento, não sendo possível observar uma diferença expressiva entre a controle e a modificada. Já a membrana UH050 modificada apresentou aumento de 29 % no fluxo permeado após 2 horas de filtração quando comparada com a membrana controle. Como previamente discutido, a camada PDA/PEI depositada sobre a superfície da membrana pode gerar bloqueio dos poros menores, aumentando a resistência à transferência de massa, causando redução na permeabilidade hidráulica.

Além disso, como já mencionado, possivelmente em membranas com tamanho de poro maior, a solução DA/PEI pode penetrar com maior facilidade formando não apenas uma fina camada na superfície, mas também revestindo os poros. Com isso, quando a solução aquosa proteica entra em contato com a membrana a água liga-se rapidamente com sua superfície criando maior resistência ao *fouling*, o que reflete no aumento no fluxo permeado das membranas com um

maior tamanho de poro. Este comportamento é sustentado pelos testes adsorção.

A recuperação da permeabilidade hidráulica após os procedimentos de limpeza física e química para cada membrana está ilustrada na Figura 19. Os resultados indicam que para todas as membranas modificadas ocorreu um aumento na recuperação de fluxo em relação a controle. As membranas UP020, UH030 e UH050 controle recuperaram 58, 66 e 73 % da permeabilidade após a limpeza química. Para as membranas UP020, UH030 e UH050 modificadas o percentual de permeabilidade recuperado foi de 67, 75 e 85 %, respectivamente. Em relação à MMC, ao se aumentar o tamanho de poro da membrana, a recuperação da permeabilidade hidráulica aumentou significativamente, resultado este importante visando uma possível aplicação na indústria.

Estes resultados provam que a modificação da superfície de membranas de UF através da codeposição de DA/PEI melhora sua resistência à adsorção de proteínas e apresenta uma leve melhora na eficiência do processo de filtração de soluções proteicas. Em geral, membranas com diferentes MMC apresentam comportamento similar quando modificadas, porém, a modificação de membranas com maior tamanho de poro leva a um melhor desempenho global.

3.3. CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo avaliar os efeitos de diferentes tempos de imersão de membranas de UF em solução de DA/PEI no processo de modificação. A partir da determinação do melhor tempo utilizando diferentes análises de caracterização e ensaio de permeação com solução de BSA, foi investigada a influência da massa molar de corte (MMC) da membrana com mesmo polímero base na modificação, e consequentemente no desempenho do processo de filtração.

Os resultados mostraram que há uma relação entre o desempenho da modificação e o tempo de deposição, e que independente do tempo de reação, todas as membranas modificadas, em comparação com as membranas controle, apresentaram aumento do grau de hidroflicidade.

A membrana UP020 (MMC 20 kDa) modificada por 12 horas apresentou melhor desempenho em relação ao aumento da resistência à incrustação. Um tempo muito prolongado de reação aumenta a quantidade de polímero PDA/PEI aderido na superfície da membrana e leva a uma queda significativa no fluxo de água, o que pode interferir de

modo negativo na eficiência do processo. Entretanto, períodos curtos podem levar a uma menor deposição de PDA/PEI sobre a superfície da membrana em relação a tempos de revestimentos prolongados, de modo a apresentarem menor resistência à incrustação.

A modificação da superfície de membrana pela deposição em única etapa de DA/PEI também é afetada pela MMC. Com o aumento da MMC foi possível observar um aumento progressivo no fluxo permeado no ensaio de filtração da solução proteica e na recuperação de fluxo após os procedimentos de limpeza e diminuição da adsorção de proteína. Isso é indicativo de que a solução DA/PEI penetra com maior facilidade em membranas com maior MMC.

Contudo, apesar dos resultados preverem melhora no desempenho de filtração de solução proteica através de membranas modificadas pela codeposição de DA/PEI, alterando tempo de deposição e MMC, as condições do processo de modificação ainda podem ser otimizadas. Testes variando o tipo e a concentração de polímeros devem ser realizados, com vistas a obter aumento na eficiência do processo de filtração.

REFERÊNCIAS

A, S. et al. Effect of surface wettability on the adhesion of proteins. n. 17, p. 7779–7788, 2004.

AZARI, S.; ZOU, L. Using zwitterionic amino acid l-DOPA to modify the surface of thin film composite polyamide reverse osmosis membranes to increase their fouling resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 401–402, p. 68–75, 2012.

CHENG, C. et al. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. **Journal of Membrane Science**, v. 417–418, n. June, p. 228–236, 2012.

HE, Y. et al. Dopamine-induced nonionic polymer coatings for significantly enhancing separation and antifouling properties of polymer membranes: Codeposition versus sequential deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 539, n. June, p. 421–431, 2017.

JIANG, J. et al. Antifouling and antimicrobial polymer membranes

based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(*n*-vinyl pyrrolidone). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 24, p. 12895–12904, 2013.

KASEMSET, S. et al. Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil / water separation. v. 426, p. 208–216, 2013.

KASEMSET, S. et al. Influence of polydopamine deposition conditions on hydraulic permeability, sieving coefficients, pore size and pore size distribution for a polysulfone ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 522, p. 100–115, 2017.

LI, F. et al. Surface modification of PES ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly(ethylene glycol) grafting: Morphology, stability, and anti-fouling. v. 344, p. 422–430, 2014.

LV, Y. et al. Nanofiltration membranes via co-deposition of polydopamine / polyethylenimine followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 50–58, 2015.

MCCLOSKEY, B. D. et al. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3472–3485, 2010.

MIAO, LEI; YANG, YANG; TU, YUANYUAN; LIN, SHUDONG; HU, JIWEN; DU, ZHUO; ZHANG, MIN; YUE, L. Chiral resolution by polysulfone-based membranes prepared via mussel-inspired chemistry. **Reactive and Functional Polymers**, v. 115, n. April, p. 87–94, 2017.

NGUYEN, A.; AZARI, S.; ZOU, L. Coating zwitterionic amino acid L-DOPA to increase fouling resistance of forward osmosis membrane. **Desalination**, v. 312, p. 82–87, 2013.

PAN, F. et al. Bioinspired fabrication of high performance composite membranes with ultrathin defect-free skin layer. **Journal of Membrane Science**, v. 341, n. 1–2, p. 279–285, 2009.

PENHA, F. M. **Condicionamento de membranas de ultra e nanofiltração e sua aplicação na dessolventização de n-hexano/óleo de macaúba**. Dissertação de Mestrado ao Programa de Pós Graduação

em Engenharia de Alimentos, UFSC, 2014.

QUAN, X. et al. Tailoring nano filtration membrane performance for highly-efficient antibiotics removal by mussel-inspired modification PEG based NF membrane. *NF membrane*. v. 499, p. 326–334, 2016.

XU, Y. C. et al. Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 555–564, 2016.

XUE, Q. et al. Cell membrane mimetic coating immobilized by mussel-inspired adhesion on commercial ultrafiltration membrane to enhance antifouling performance. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n. January, p. 1–11, 2017.

YANG, H.-C. et al. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 26, p. 10225–10230, 2014.

ZHONG, W. et al. Superhydrophobic membranes via facile bio-inspired mineralization for vacuum membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 540, n. June, p. 98–107, 2017.

ZHOU, R. et al. Fabrication of antifouling membrane surface by poly(sulfobetaine methacrylate)/polydopamine co-deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 18–25, 2014.

ZIN, G. **Estratégias anti-incrustação na microfiltração de emulsões oleosas baseadas na modificação da superfície da membrana e no uso de campo magnético**. Tese de doutorado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, 2017.

4. CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO MODIFICADAS PELO MÉTODO *MUSSEL-INSPIRED* UTILIZANDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DOPAMINA E POLIETILENOIMINA

Este capítulo descreve o efeito do uso de diferentes concentrações de dopamina (DA) e polietilenoimina (PEI) na modificação da superfície da membrana UH050 (PES, 50 kDa) pelo método *mussel-inspired* com tempo de reação fixado em 12 horas, uma vez que foram as condições (tempo e MMC) que apresentaram melhor desempenho no Capítulo 3. Por fim, foi realizado um teste de modificação da membrana UH050 com DA e polivinilpirrolidona (PVP) utilizando a melhor condição de concentração de polímeros observada nos experimentos realizados com DA e PEI. Este estudo atende aos objetivos específicos expostos no item 1.2, Capítulo 4.

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1. Membrana

Para a realização do estudo foi utilizada a membrana polimérica comercial de UF UH050 (Micron-Nadir). Suas características, segundo fabricante, são apresentadas na Tabela 3. Esta membrana foi escolhida por ter apresentado melhor desempenho no estudo realizado no Capítulo 3.

Tabela 3. Características da membrana UH050 utilizada nos ensaios de modificação e filtração.

Membrana	UH050
Material	Polietersulfona hidrofílica
MMC (kDa)	50
T máx (°C)	95
Faixa pH	0 - 14

4.1.2. Reagentes e soluções

Propriedades e tipos de reagentes e soluções que foram utilizados estão descritos no item 3.1.2. Com acréscimo da solução de

DA e PVP a qual foi preparada com cloridrato de dopamina (DA), PVP ($M_w = 40.000$ Da) e tris(hidroximetil)aminometano (Tris), todos adquiridos na Sigma-Aldrich (Brasil).

4.1.3. Modificação das membranas

O método de modificação da membrana utilizado foi o mesmo descrito no item 3.1.3. Porém, fixou-se o tempo de deposição em 12 horas e variou-se a concentração dos polímeros, conforme apresentado na Tabela 4. Na modificação realizada por codeposição de DA/PVP a condição utilizada foi a concentração de 0,5:4,0 mg.mL^{-1} e 12 horas de deposição.

O tempo de modificação utilizado foi baseado nos resultados obtidos no Capítulo 3, no qual a membrana modificada por 12 horas apresentou melhor desempenho.

Tabela 4. Condições de reação usadas na modificação da membrana UH050.

Tempo (h)	DA (mg.mL^{-1})	PEI (mg.mL^{-1})
12	2,0	0,5
	0,5	2,0
	0,5	1,0
	0,5	4,0
	0,5	8,0

4.1.4. Ensaios de permeação

Os ensaios de permeação para determinar a permeabilidade hidráulica e o fluxo permeado de solução proteica nas membranas controle e modificada foram realizados conforme descrito no item 3.1.4.

4.1.5. Análises de caracterização da membrana

4.1.5.1. Ganho de massa em água

Esta análise foi realizada conforme descrito no item 3.1.5.1.

4.1.5.2. Ângulo de contato

Esta análise foi realizada conforme descrito no item 3.1.5.2.

4.1.5.3. Adsorção proteica

Esta análise foi realizada conforme descrito no item 3.1.5.4.

4.1.5.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM)

A morfologia da superfície das membranas controle e modificada foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (modelo JEOL JSM-6701F) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

4.1.5.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR – ATR)

A composição química das membranas controle e modificadas foi realizada através da análise de espectroscopia de infravermelho com o método de reflexão total atenuada no espectrofotômetro Bruker (modelo Tensor 27) na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

4.1.5.6. Potencial zeta

O potencial zeta da membrana antes e após a modificação foi analisado em um analisador eletrocinético (Anton-Paar SurPASS), na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. A realização da análise ocorreu empregando-se uma solução de KCl 1 mM, variando o pH entre 3 a 10 por adição de hidróxido de sódio em temperatura ambiente.

4.1.5.7. Ganho de massa em polímero

A fim de determinar a massa de polímero aderida na superfície da membrana após a modificação, realizou-se a pesagem das amostras de membranas secas a serem modificadas (cada amostra possuía cerca de 9,2 cm de diâmetro). Após o procedimento de modificação, as

membranas foram secas em estufa a 40 °C por 2 horas e colocadas em dessecador por 1 hora, em seguida realizou-se nova pesagem, aferindo assim o ganho de massa decorrente do processo de modificação.

4.1.5.8. Reutilização da membrana

Para caracterizar o comportamento das membranas controle e modificadas expostas a subsequentes ciclos de permeação com solução proteica foi realizado o teste de reutilização da membrana. Este consistiu na realização de três permeações consecutivas de solução proteica intercaladas com a limpeza física. Ao final da terceira filtração, prosseguiu-se com os procedimentos de limpeza física e química e determinação da recuperação da permeabilidade hidráulica conforme descrito no item 3.1.4.

4.1.6. Análise de caracterização da solução

O potencial zeta da solução de BSA (2,5 g.L⁻¹, pH 6,5) foi medido em uma célula capilar com dois eletrodos no instrumento de dispersão de luz dinâmica Zeta sizer Nano ZS3600 (Malvern Instruments, Reino Unido), no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

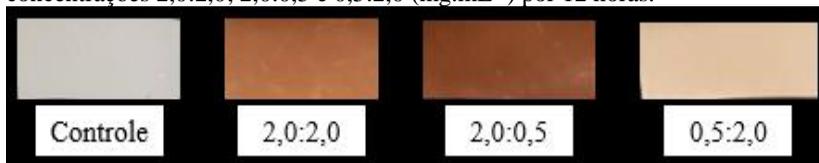
4.2.1. Desempenho de membranas modificadas com diferentes concentrações de dopamina e polietilenoimina na filtração de solução proteica

O estudo de parâmetros como permeabilidade hidráulica inicial, fluxo permeado de determinada solução, retenção de proteína e recuperação da permeabilidade hidráulica após o processo de filtração possibilita realizar a avaliação do desempenho do processo de separação com membranas. Neste sentido, este tópico, a partir da melhor modificação obtida no Capítulo 3 (membrana UH050 com concentração DA/PEI 2,0:2,0 mg.mL⁻¹ e tempo de modificação de 12 horas), procura estudar qual o polímero, DA ou PEI, que exerce a maior influência para o aumento da eficiência do processo de filtração de soluções proteicas. Dessa forma, para os experimentos abordados neste tópico foram

utilizadas blendas poliméricas com diferentes proporções de DA e PEI (2,0:0,5 e 0,5:2,0 mg.mL^{-1}), possibilitando comparar com os resultados obtidos no Capítulo 3 (2,0:2,0 mg.mL^{-1} de DA/PEI) e assim realizar a avaliação proposta.

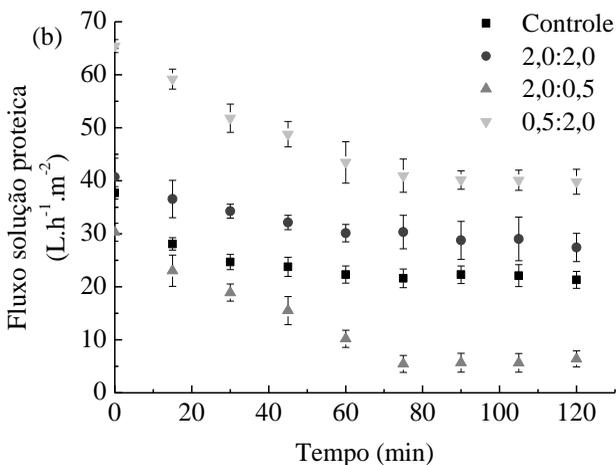
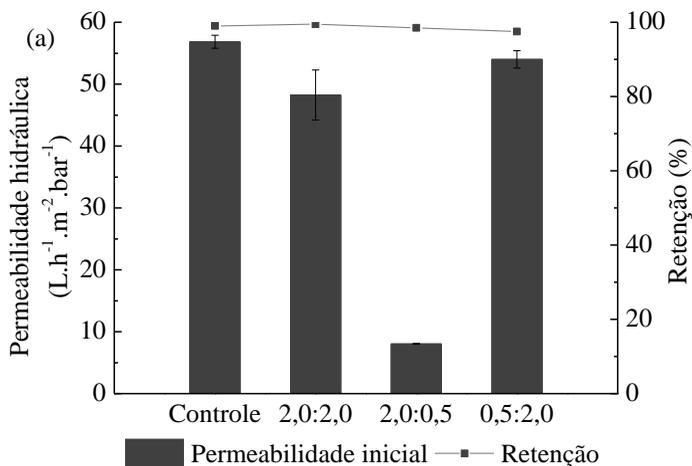
A Figura 20 mostra imagens das membranas controle e modificada com DA/PEI nas concentrações 2,0:2,0, 2,0:0,5 e 0,5:2,0 (mg.mL^{-1}) por 12 horas. Por uma análise visual é possível observar uma coloração homogênea por toda a área das membranas modificadas, indício de que a modificação ocorreu de modo uniforme. Verifica-se também que as membranas com maior quantidade de DA apresentam coloração mais escura, o que pode indicar que uma quantidade maior de polímero foi depositada sobre a superfície.

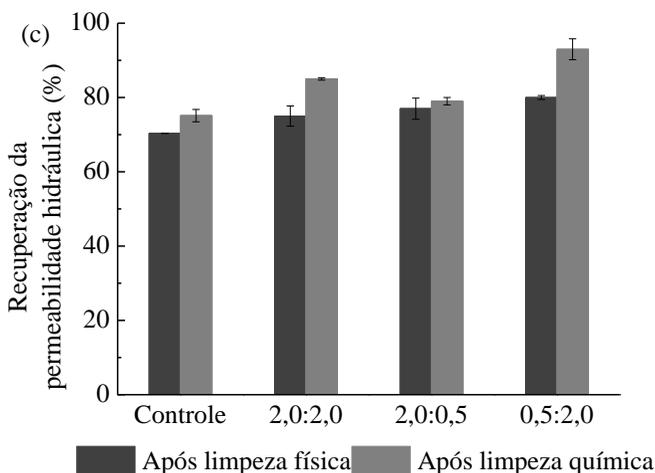
Figura 20. Imagem das membranas controle e modificadas com DA/PEI, nas concentrações 2,0:2,0; 2,0:0,5 e 0,5:2,0 (mg.mL^{-1}) por 12 horas.



Os resultados obtidos no teste de permeação de BSA através de cada membrana são apresentados na Figura 21.

Figura 21. Desempenho das membranas controle e modificadas com diferentes concentrações (2,0:2,0; 2,0:0,5 e 0,5:2,0 mg.mL⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas na permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica, (b) fluxo permeado de solução de BSA e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.





Observa-se claramente, na Figura 21 (a), que a concentração de DA/PEI utilizada na solução de modificação interfere na permeabilidade hidráulica da membrana. Enquanto que as membranas modificadas com DA/PEI na concentração 2,0:2,0 e 0,5:2,0 mg.mL⁻¹ alcançaram valores de permeabilidade próximos a da controle, por sua vez, a modificada com a concentração 2,0:0,5 mg.mL⁻¹ apresentou uma queda em torno de 80 % quando comparado com a membrana controle.

Segundo KASEMSET et al. (2013), o aumento da concentração de dopamina na solução de modificação leva a um aumento na taxa de crescimento do filme de PDA que reveste a superfície da membrana, ou seja, gera um filme polimérico de maior espessura interferindo diretamente no fluxo permeado da água pura. Estudos realizados por MCCLOSKEY et al. (2010) com membranas de MF e UF modificadas por deposição de DA também mostram que as membranas de UF são as que sofrem maior influência em relação à espessura do filme de DA depositado sobre a superfície uma vez que possuem menor tamanho de poros. Nestas membranas, a espessura da camada de PDA formada sobre sua superfície é igual ou maior que os poros, bloqueando-os e refletindo na queda acentuada do fluxo de água pura. Neste mesmo estudo, foi avaliada a enxertia de polímero hidrofílico (PEG) após a deposição de DA sobre a superfície da membrana. Os resultados mostram que a espessura da camada PDA/PEG não interfere na queda da permeabilidade hidráulica, mas com o aumento da concentração de PEG há aumento da afinidade da superfície com a água o que leva a uma

redução na resistência da permeação.

Essas conclusões corroboram os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade hidráulica inicial, no qual a membrana modificada com maior concentração de DA em relação a PEI (2,0:0,5 mg.mL⁻¹) apresentou uma queda acentuada no fluxo de água. Em contrapartida com o aumento da concentração de PEI na relação DA/PEI (2,0:2,0 e 0,5:2,0 mg.mL⁻¹) diminuiu-se a resistência do filme depositado sobre a superfície da membrana, sendo que para a concentração de DA/PEI igual a 0,5:2,0 mg.mL⁻¹ a permeabilidade hidráulica encontrada foi semelhante à da membrana controle.

Todas as membranas apresentaram valores de retenção acima de 98 %, resultado esperado, uma vez que a membrana apresenta MMC menor que o tamanho molecular da BSA, como mencionado no Capítulo 3.

Na Figura 21 (b) está exposto o resultado do fluxo de BSA através das membranas controle e modificadas ao longo de 2 horas de filtração. Observa-se que o fluxo da solução proteica através das membranas modificadas com a concentração 2,0:2,0; 2,0:0,5 e 0,5:2,0 mg.mL⁻¹ de DA/PEI é 1,30, 0,30 e 1,9 vezes maior que o fluxo apresentado pela membrana controle, respectivamente. Tal comportamento está de acordo com a discussão referente à permeabilidade hidráulica, em que a alta concentração de DA em relação à PEI gera um filme polimérico mais espesso, aumentando a resistência de permeação. Em contrapartida, o aumento da quantidade de PEI (polímero altamente hidrofílico) favorece a interação com a água, aumentando a permeabilidade da solução de BSA e ao mesmo tempo diminuindo a adesão de proteína (composto hidrofóbico) na superfície da membrana.

A recuperação da permeabilidade hidráulica após o procedimento de limpeza é apresentada na Figura 21 (c). Comparando-se todas as membranas estudadas, observa-se que após a limpeza química, a membrana modificada com a maior proporção de PEI em relação à blenda polimérica DA/PEI foi a que apresentou a recuperação da permeabilidade mais elevada (93 %). Por sua vez, a membrana controle apresentou a menor porcentagem de recuperação (73 %). Esses resultados indicam que a utilização de uma quantidade maior do polímero mais hidrofílico (PEI) na blenda polimérica de modificação diminui a interação soluto/membrana favorecendo o procedimento de limpeza.

Diante do exposto, acredita-se que a PEI, por ser um polímero altamente hidrofílico, é o principal responsável por aumentar a

resistência à incrustação e proporcionar o aumento do fluxo permeado. Já a DA tem a função de conferir a adesão do filme polimérico na superfície da membrana. Outro fator observado é que a maior concentração de PEI em relação à DA apresenta resultados mais promissores com relação à filtração de soluções de BSA. Assim, foi investigado o quanto o aumento da quantidade de PEI, mantendo a baixa concentração de DA na solução, influencia na modificação por codeposição de modo a refletir no incremento da eficiência do processo de filtração de soluções proteicas.

4.2.2. Influência da concentração de PEI na modificação de membranas através da codeposição com DA

A modificação da superfície da membrana UH050 foi realizada com tempo de reação de 12 horas variando-se a concentração da solução DA/PEI em: 0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0; 0,5:8,0 (mg.mL^{-1}).

As membranas obtidas apresentam-se na Figura 22, na qual pode-se observar a coloração uniforme indicando que a modificação ocorreu de modo homogêneo em toda superfície. Estas foram avaliadas quanto à propriedade de hidratação (absorção de água e ângulo de contato) e ensaio de permeação de solução proteica, que compreende os resultados de permeabilidade hidráulica inicial, fluxo permeado de solução através da membrana, retenção da membrana e recuperação da permeabilidade após procedimento de limpeza. A partir da análise destes resultados, a membrana que apresentou melhor desempenho foi caracterizada por análises de adsorção proteica, FESEM, FTIR-ATR, potencial zeta, ganho de massa de polímero e desempenho na reutilização, sempre tendo como parâmetro a membrana controle.

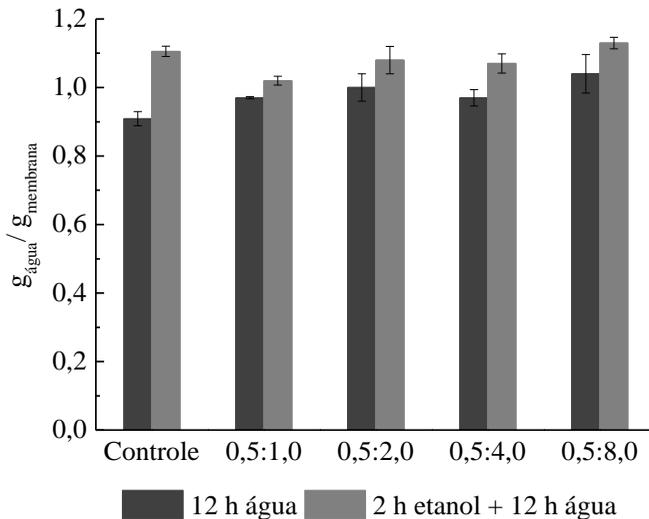
Figura 22. Membrana UH050 controle e modificada através da codeposição de DA/PEI nas concentrações 0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0 e 0,5:8,0 (mg.mL^{-1}), por 12 horas.



4.2.2.1. Propriedade de hidratação

A Figura 23 mostra a massa de água absorvida pelas membranas controle e modificadas após dois pré-tratamentos diferentes: imersas 12 horas em água; e, 2 horas em etanol e 12 horas em água.

Figura 23. Ganho de massa em água da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações de DA/PEI (0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹) e tempo de deposição de 12 horas. No primeiro, as membranas foram imersas em água por 12 horas. No segundo, as membranas foram imersas em etanol por 2 horas com posterior imersão em água por 12 horas.

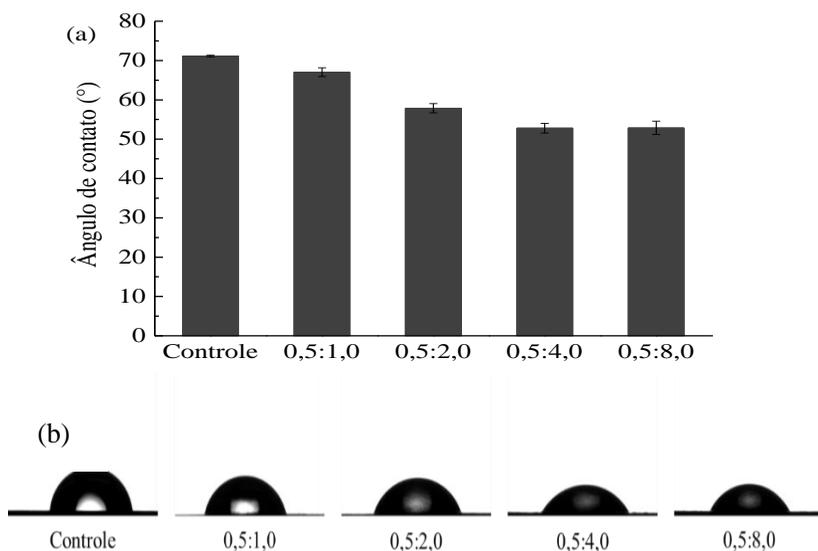


A membrana controle foi a que apresentou menor absorção de água no primeiro tratamento (12 horas em água), cerca de 10 % a menos comparada com as modificadas, que por sua vez, apresentaram um ganho de massa semelhante entre si. Em relação ao segundo pré-tratamento (2 horas em etanol e 12 horas em água), comparando com o primeiro, observa-se que as membranas modificadas apresentaram valores semelhantes indicando que não há necessidade de um pré-tratamento com etanol para garantir a completa molhabilidade da membrana e a membrana controle aumentou em 22 % sua massa em

água, o que infere a sua necessidade de pré-tratamento para a total molhabilidade dos poros.

Tal resultado sugere uma tendência no aumento do grau de hidrofiliicidade da membrana após o procedimento de modificação por meio da codeposição de DA/PEI, assim como relatado por outros autores (WANG et al., 2015; YANG et al., 2014). Entretanto, não foi possível perceber claramente a influência da concentração de PEI na propriedade de hidratação, o que torna necessário uso de outras técnicas, como o ângulo de contato. Os resultados encontrados para a medida do ângulo de contato podem ser visualizados na Figura 24.

Figura 24. (a) Ângulo de contato de água da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações de DA/PEI (0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0; 0,5:8,0 mg.mL⁻¹) e tempo de deposição de 12 horas. (b) Imagens das gotas de água sobre cada membrana.



O decaimento no ângulo de contato foi observado em todas as membranas modificadas, vindo de encontro aos dados apresentados no teste de ganho de massa em água. A maior queda na medida em relação a membrana controle (25 %) foi observada para as membranas submetidas a modificação com maior concentração de PEI na solução de

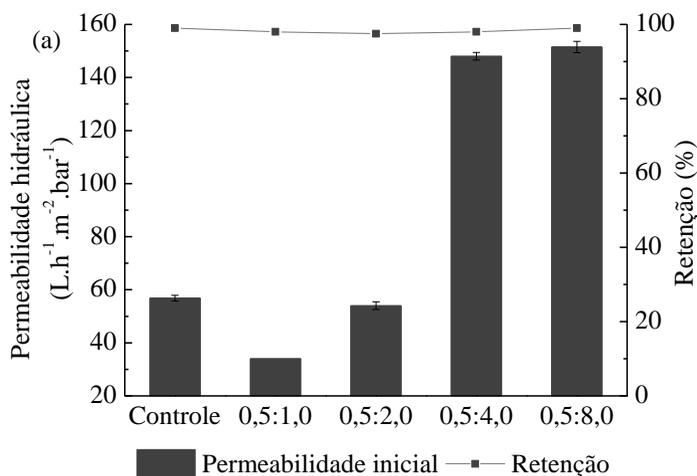
imersão. Logo, a afinidade da membrana com moléculas de água aumentou, o que pode induzir a uma maior resistência à adesão de componentes hidrofóbicos sobre sua superfície.

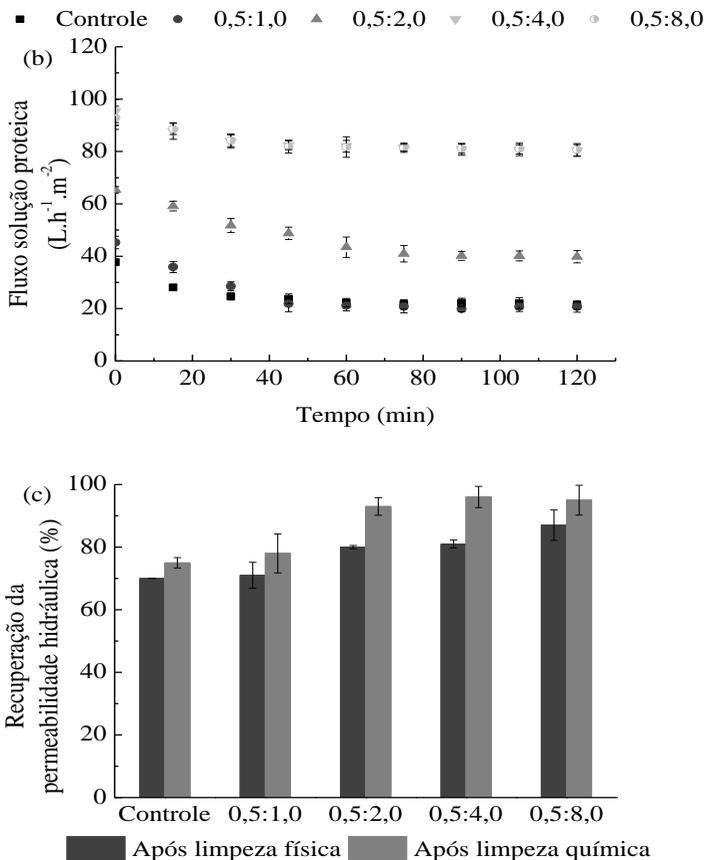
Outros autores (MARQUES, 2017; YANG et al., 2016, ZIN, 2017) que realizaram estudos referente à modificação de membranas pela codeposição de DA/PEI variando a concentração da solução de imersão verificaram o mesmo comportamento. Yang et al. (2016) atribuíram o aumento do grau de hidrofiliicidade devido à grande quantidade de grupos amino presentes na molécula de PEI, e consequentemente nos revestimentos PDA/PEI.

4.2.2.2. Ensaio de permeação com solução aquosa de BSA

Os valores de permeabilidade hidráulica inicial, retenção de proteína, curva do fluxo permeado da solução e recuperação da permeabilidade após a limpeza para as membranas controle e modificadas podem ser observados na Figura 25.

Figura 25. Desempenho da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0; 0,5:8,0 mg.mL⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas na permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica e retenção de proteína, (b) curva do fluxo permeado de solução e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.





A permeabilidade hidráulica inicial apresentada na Figura 25 (a) mostra que ao aumentar a concentração de PEI, se proporciona um aumento na permeabilidade hidráulica da membrana. As membranas modificadas em soluções DA/PEI de concentrações 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹ apresentaram um incremento em torno de 170 % em comparação com a controle. Esse comportamento reforça a discussão do tópico 4.2.1 em que a PEI, por ter característica hidrofílica, é o principal responsável pelo aumento do fluxo permeado pela membrana.

Segundo Yang et al. (2014) os agregados de PDA tendem a se depositar sobre a superfície da membrana e quando a reação ocorre junto com o PEI, este tende a desarranjar os agregados de PDA permitindo que a camada reticulada PDA/PEI se difunda e seja absorvida nos poros, refletindo no aumento da permeabilidade

hidráulica. Outros autores obtiveram comportamento semelhante em pesquisas de modificação de membrana através da codeposição de DA/PEI (LI et al., 2014b; LV et al., 2006; SHI et al., 2016; YANG et al., 2016). Entretanto, como observado nos resultados apresentados na Figura 25 (a), a permeabilidade hidráulica da membrana aumenta com o aumento da quantidade de PEI até certo ponto, uma vez que os valores de permeabilidade hidráulica das membranas modificadas com DA/PEI nas concentrações 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹ não apresentaram diferença.

Em relação à retenção, todas as membranas testadas apresentaram um valor de retenção em torno de 98 %, como discutido no item 4.2.1.

As curvas de fluxo permeado de cada membrana, obtida pela filtração de solução aquosa de BSA por 2 horas, estão apresentadas na Figura 25 (b). As membranas controle e modificada com 0,5:1,0 mg.mL⁻¹ de DA/PEI não apresentaram diferença quanto ao fluxo permeado. No entanto, as membranas modificadas com 0,5:2,0; 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹ de DA/PEI apresentaram um aumento considerável em relação às membranas com menos concentração de PEI. Para as membranas modificadas com 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹ de DA/PEI, o aumento do fluxo permeado em comparação com a controle foi de 285 %, evidenciando que a elevação da concentração de PEI em relação à DA no processo de modificação foi benéfico ao desempenho da membrana, uma vez que apresentou um alto fluxo permeado sem alterar sua capacidade de retenção.

Na Figura 25 (c) evidencia-se que as membranas controle e modificadas com concentrações de 0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:4,0 e 0,5:8,0 (mg.mL⁻¹) de DA/PEI obtiveram uma recuperação da permeabilidade hidráulica de 73, 78, 93, 96 e 95 %, respectivamente. Observa-se que com o aumento da concentração de PEI foi possível atingir valores de recuperação excelentes, já que para estas membranas a permeabilidade hidráulica retornou praticamente ao seu valor inicial. Esses resultados indicam que devido ao aumento dos grupos hidrofílicos na superfície da membrana, proporcionado pela elevação da concentração de PEI na solução de modificação, ocorre uma menor interação entre as proteínas da solução de alimentação com a membrana.

Desta forma, as membranas modificadas pela codeposição de DA/PEI nas concentrações de 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹ e 12 horas de reação apresentaram excelentes resultados na permeação de solução de BSA. Houve um aumento significativo no fluxo permeado da solução proteica, alta retenção e melhora no procedimento de limpeza,

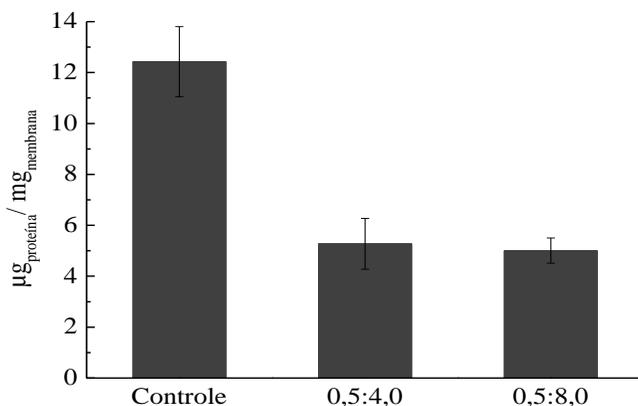
parâmetros estes considerados essenciais para uma possível aplicação na indústria.

Como continuação do trabalho, análises adicionais de caracterização foram realizadas com as membranas controle e modificadas com concentração de DA/PEI de 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹ a fim de aprofundar o estudo do efeito causado pela modificação nas propriedades da membrana.

4.2.2.3. Adsorção proteica

A quantidade máxima de proteína (BSA) adsorvida na superfície das membranas controle e modificadas pode ser observada na Figura 26. Verificou-se que as membranas modificadas adsorveram 60 % a menos de massa de BSA em comparação com a membrana controle, para concentrações de PEI de 4 e 8 mg.mL⁻¹. Essa queda observada concorda com pesquisas anteriores em que membranas modificadas por PDA ou por codeposição com outros polímeros adsorveram quantidades menores de proteína (AZARI; ZOU, 2012; JIANG et al., 2013).

Figura 26. Massa de BSA adsorvida na superfície da membrana UH050 controle e modificada com concentração 0,5:4,0 e 0,5:8,0 (mg.mL⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas, durante o teste de adsorção estático realizado com solução de BSA a uma concentração de 0,5 g.L⁻¹ pelo período de 6 horas.



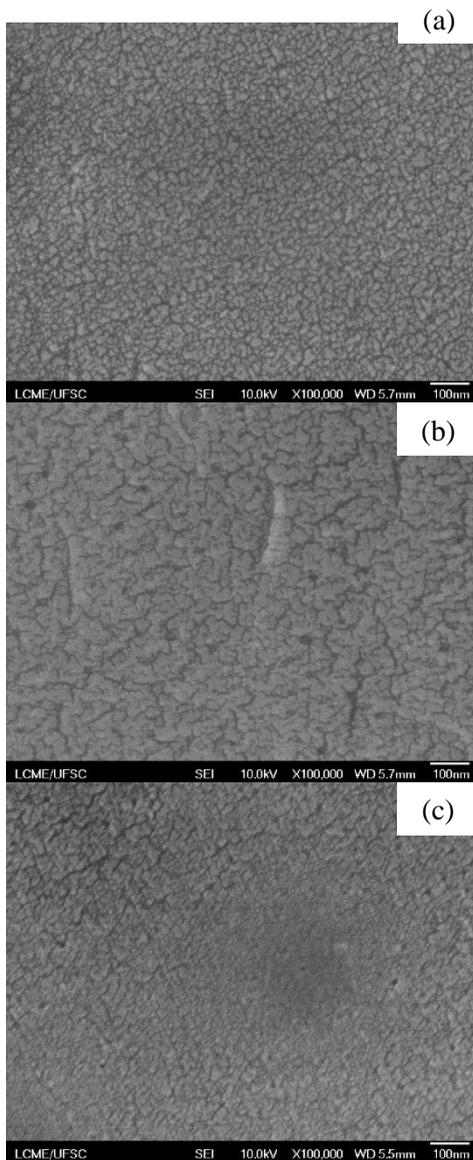
Assim, os resultados desta análise corroboram com a ideia de que a codeposição de PDA/PEI sobre a superfície da membrana aumenta a quantidade de grupamentos hidrofílicos disponíveis favorecendo a interação da água com a superfície da membrana e aumentando sua resistência a adsorção de compostos hidrofóbicos (BSA), refletindo na melhoria do processo. Além disso, a concentração de DA/PEI na solução de modificação se mostrou um fator importante na produção de membranas com propriedade anti-*fouling*, uma vez que com a concentração de 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de DA/PEI conseguiu uma redução próxima aos 20 % na adsorção de proteína na superfície em comparação com a membrana modificada na concentração 2,0:2,0 mg.mL⁻¹ (Figura 16). Ainda, é possível destacar o aumento da afinidade das membranas modificadas com água, permitindo excelentes resultados quanto ao desempenho de membranas em filtração de solução aquosa proteica.

Em relação ao aumento de PEI na solução de modificação, observa-se que concentração acima de 4,0 mg.mL⁻¹ não apresentou melhora na redução da adsorção proteica, bem como no fluxo de permeado e recuperação da permeabilidade.

4.2.2.4. Morfologia e estrutura química da superfície da membrana

A morfologia da superfície da membrana antes e após a modificação foi avaliada por imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na Figura 27. A superfície da membrana controle aparenta ser rugosa com poros visíveis. Após a codeposição de PDA/PEI, verifica-se leve redução da rugosidade, e também não são observados agregados poliméricos na superfície da membrana.

Figura 27. Fotomicrografias da superfície da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL^{-1}) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas. (a) Controle, (b) 0,5:4,0 e (c) 0,5:8,0.

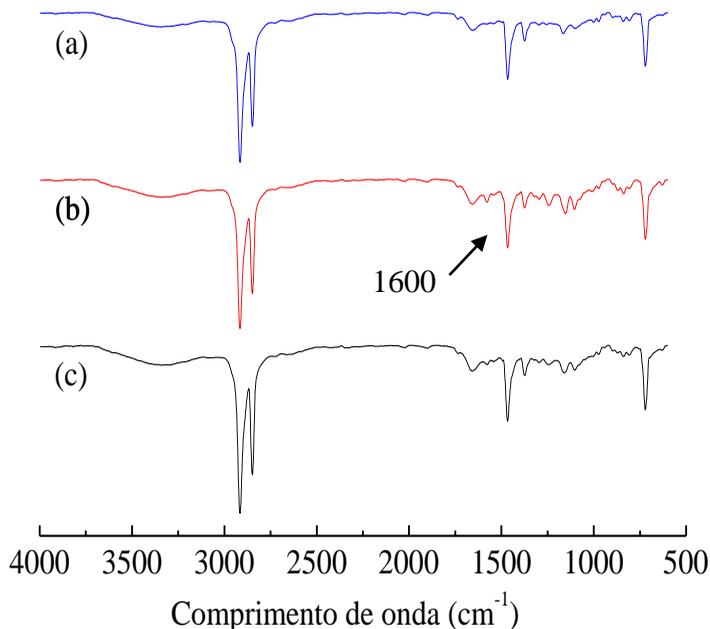


A ausência de agregados de PDA/PEI sobre a superfície corrobora com estudos de Yang et al. (2014), que afirmam que a incorporação do PEI com a DA elimina as interações não covalentes entre agregados de PDA por meio da reticulação entre os grupos catecol e amino. Fenômeno semelhante foi reportado por outros autores que utilizaram DA/PEI para o revestimento da superfície de membranas de PS, PES, PAN e PP (LI et al., 2014b; LV et al., 2015; PI et al., 2016; YANG et al., 2016).

Não foi possível obter boa imagens das seções transversais das membranas, visto que no processo de modificação a solução de DA/PEI possivelmente entra em seus poros aumentando a adesão da membrana com o suporte. Isso dificultou e impossibilitou a remoção do suporte da membrana para a realização da fratura em nitrogênio líquido (procedimento usual para obtenção de micrografias da seção transversal de membranas). Além disso, houve dificuldade no ajuste de foco na membrana modificada com alta concentração de PEI (0,5:8,0), por este motivo a micrografia referente a esta membrana apresenta uma região escurecida.

Análises de ATR-FTIR foram utilizadas para avaliar a natureza química das superfícies das membranas controle e modificadas. Na Figura 28 estão dispostos os espectros para a membrana UH050 controle e para as submetidas a modificação com diferentes razões mássicas de solução DA/PEI (0,5:4,0 e 0,5:8,0) por 12 horas de reação.

Figura 28. Espectros de infravermelho da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas. (a) Controle, (b) 0,5:4,0 e (c) 0,5:8,0.



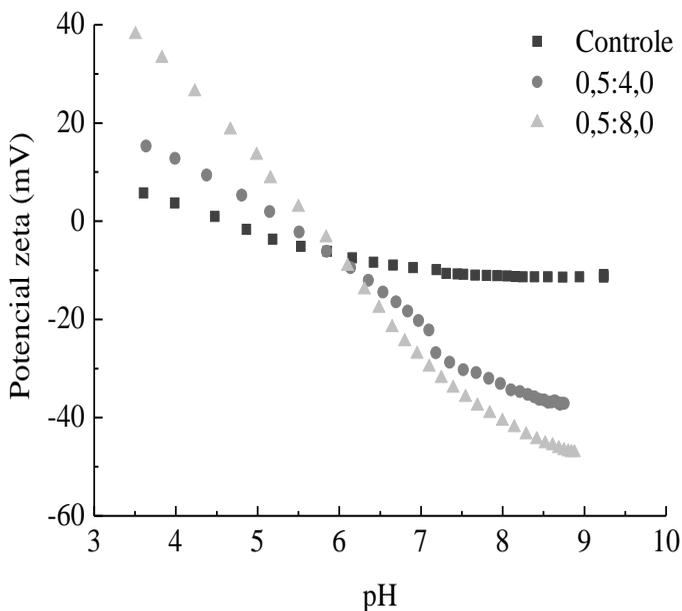
Como mencionado na literatura a PEI é capaz de reagir com a DA por adição de Michael ou base de Schiff, reações que ocorrem entre o grupamento amina e catecol. Em comparação com a membrana controle, as membranas modificadas com solução DA/PEI apresentaram uma nova banda de absorção na região de 1600 cm⁻¹. Esta foi atribuída às vibrações de alongamento N-H presente na PEI e de ligações C=N entre o grupo catecol e amina (YANG et al., 2014). A presença de C=N indica a reação de base de Schiff entre o grupo carbonila do catecol e amina primária da PEI, confirmando assim, que a incorporação de PDA/PEI na superfície da membrana de PES foi realizada com sucesso (GUAN et al., 2017; LV et al., 2015; XU et al., 2016; YANG et al., 2016).

Alguns autores (CHENG et al., 2012; HE et al., 2017; NGUYEN; AZARI; ZOU, 2013; SHI et al., 2016b; XU et al., 2016) reportam a presença de bandas acima de 3000 cm^{-1} em membranas modificadas com solução de DA ou de DA/PEI. Estas são atribuídas às vibrações de alongamento de O-H do grupo catecol, o que não foi observado nesse estudo possivelmente pela membrana controle apresentar caráter hidrofílico e a modificação ter sido realizada com baixa concentração de DA, interferindo no resultado da análise. Li et al. (2014a) também não encontraram diferenças nos espectros da membrana controle e modificada com DA/PEG, e atribuíram esse comportamento à pequena espessura da camada de revestimento levando a uma baixa intensidade de absorção dos grupos adicionados com a modificação.

4.2.2.5. Cargas superficiais da membrana

A carga superficial das membranas controle e modificadas foi estudada usando medidas de potencial zeta em uma faixa de pH em torno de 3 a 9. Os resultados são apresentados na Figura 29. Ao longo do intervalo do pH testado, a superfície da membrana controle foi carregada com predominância negativa, apresentando ponto isoelétrico em pH 4,5. A codeposição com DA/PEI neutralizou ligeiramente a carga negativa na superfície da membrana controle deslocando o ponto isoelétrico das membranas modificadas com DA/PEI 0,5:4,0 e 0,5:8,0 (mg.mL^{-1}) para pH 5,3 e 5,7, respectivamente.

Figura 29. Potencial zeta, no intervalo de pH 3 a 9, da membrana UH050 controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.



O aumento do potencial zeta observado nas membranas modificadas em comparação com a controle é devido ao aumento da quantidade de grupamentos amino presente na PEI. Segundo Xu et al. (2016), o grupo amina presente nos agregados de PDA/PEI a um pH abaixo do seu ponto isoelétrico é propenso a ser protonado, com isso, torna a superfície da membrana positiva. Acima do pH 6,1, observa-se que as membranas modificadas apresentam maior potencial zeta negativo, ou seja, possuem mais carga negativa na sua superfície em relação a controle. Nguyen; Azari; Zou (2013) atribuíram esse comportamento ao grupo ácido carboxílico presente na cadeia polimérica de PDA/PEI, uma vez que este grupo é carregado negativamente. Já Lv et al. (2015) afirmam que após a reticulação ocorre a redução do potencial zeta porque alguns grupos aminos reagem com os grupos aldeídos pelo mecanismo da base de Schiff.

Além da mudança de carga observada, é possível avaliar o efeito do fenômeno de incrustação na superfície da membrana, uma vez que a carga superficial afeta na adesão de solutos e formação de *fouling* na superfície da membrana. A carga superficial positiva resulta em maior adesão de compostos proteicos, enquanto as superfícies negativas resultam em menor adsorção (WANG et al., 2016). Assim, os valores da carga em pH 6,5 (pH utilizado nos ensaios de permeação solução proteica) para a solução de BSA e para as membranas controle e modificadas, encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Potencial zeta em pH 6,5 da solução de BSA (2,5 g/L), da membrana controle e modificada com diferentes concentrações (0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL⁻¹) de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.

	ζ (mV)
Solução BSA	-8,9
Membrana controle	-8,6
Membrana modificada (0,5:4,0)	-14,4
Membrana modificada (0,5:8,0)	-17,7

A Tabela 5 mostra que para o pH 6,5 tanto a solução de BSA quando as membranas analisadas apresentaram valores de potencial zeta negativo, ou seja, possuem cargas iguais, com isso o BSA e a membrana tendem a se repelirem quando em contato, comportamento benéfico para evitar adsorção. Os resultados mostram também que as membranas modificadas estão mais carregadas negativamente comparadas às membranas controle, o que leva à maior repulsão do BSA. Ainda, uma maior quantidade de PEI utilizada na modificação (0,5:8,0 mg.mL⁻¹ de DA/PEI) proporcionou a membrana um aumento das cargas negativas em sua superfície.

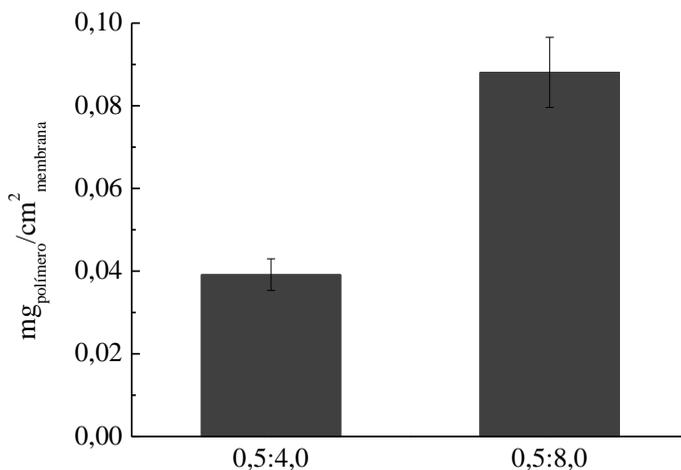
Estes resultados aliados aos resultados da hidrofiliicidade das membranas modificadas (Figura 24) ajudam a explicar e confirmar as hipóteses geradas nas discussões realizadas para os experimentos de adsorção e para as filtrações da solução de BSA.

4.2.2.6. Ganho de massa em polímero

A massa do filme polimérico depositado sobre a superfície da membrana, com diferentes concentrações de DA/PEI usada na solução, foi quantificada e os valores são apresentados na Figura 30. As

membranas modificadas com a razão mássica de DA/PEI em 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL^{-1} apresentaram ganho de massa igual a 0,04 e 0,09 mg.cm^{-2} , respectivamente, ou seja, o aumento da massa de PEI na solução levou a um aumento na massa de polímero depositada.

Figura 30. Massa de polímero depositado na membrana UH050 modificada com concentrações 0,5:4,0 e 0,5:8,0 mg.mL^{-1} de DA/PEI e tempo de deposição de 12 horas.



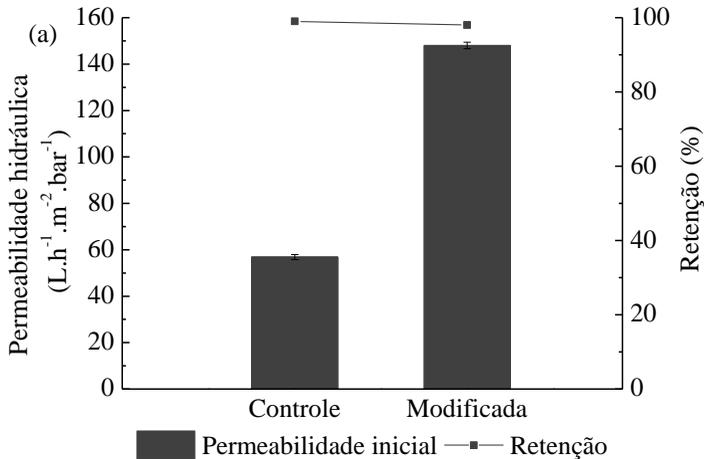
Estudos realizados por Yang et al. (2016), modificando membrana de MF variando as concentrações de PEI na solução DA/PEI, obteve o mesmo comportamento. Segundo o autor, a PDA ou terminais de PDA/PEI adsorvem na superfície da membrana por meio de pontes de hidrogênio ou reações covalentes formando uma primeira camada, então mais PEI se liga e a PDA presente na solução atua como um ponto de reticulação. Assim, com o aumento da massa de PEI na solução há aumento de ramificações, indicado pelo aumento de massa depositado.

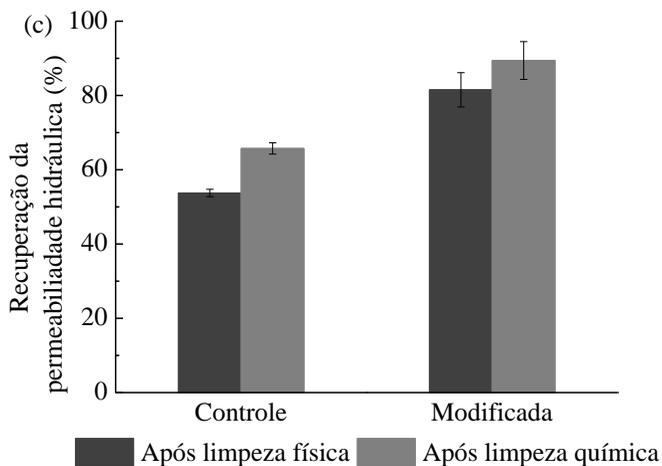
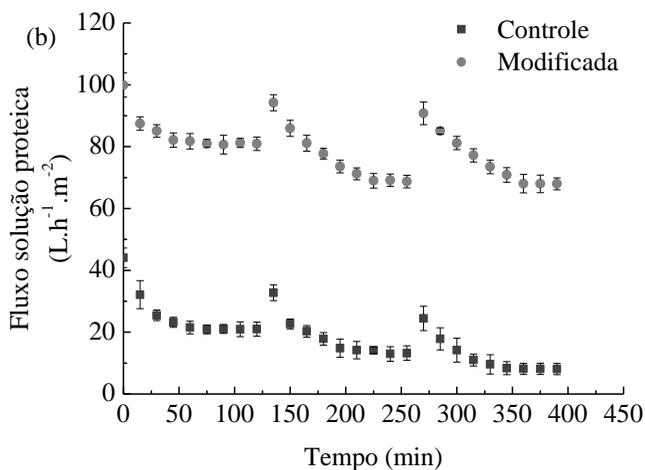
Entretanto, apesar da possibilidade de mais ligações entre PDA e PEI, como observado, esse ganho não impactou significativamente na melhora do desempenho de filtração e redução de proteína adsorvida.

4.2.2.7. Reutilização da membrana

Com intuito de avaliar o desempenho da membrana modificada exposta a um longo período de filtração foi realizado o teste de reutilização. Este consistiu em três subseqüentes permeações de solução de BSA com duração de 2 horas cada e intercaladas com a limpeza física (agitação com água ultrapura). O teste foi realizado apenas com as membranas controle e aquela modificada com a concentração DA/PEI 0,5:4,0 mg.mL⁻¹. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 31.

Figura 31. Desempenho da membrana UH050 controle e modificada com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de DA/PEI e tempo deposição de 12 horas em 3 ciclos de permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica, (b) curva do fluxo permeado de solução e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.





A permeabilidade hidráulica e a retenção de proteína da membrana controle e modificada são apresentados na Figura 31 (a). Verifica-se que a membrana apresentou o mesmo comportamento verificado na Figura 25 (a), na qual a permeabilidade hidráulica da membrana modificada aumentou em torno de 170 % comparando com a membrana controle. A retenção de proteína foi superior a 98 %, conforme discussão no item 4.2.2.2.

Na Figura 31 (b) observa-se que, em comparação com a membrana controle, a membrana modificada por DA/PEI apresenta maior fluxo permeado e melhor resistência a incrustação para soluções de BSA. No caso da membrana controle, o fluxo de permeado é reduzido continuamente, finalizando a terceira permeação com uma queda de 60 % quando comparado com o primeiro ciclo de permeação. Já para membrana modificada, há uma queda de fluxo do primeiro para segundo ciclo, mas no terceiro ciclo de utilização o fluxo se manteve estável, terminando o processo com uma redução de apenas 16 % em relação à primeira permeação.

Após os 3 ciclos de filtração foram realizados os procedimentos de limpeza física e química. Na Figura 31 (c) é possível observar que a membrana controle e modificada recuperaram 66 e 89 % da permeabilidade hidráulica inicial, respectivamente. Em comparação com a filtração realizada em único ciclo (Figura 25 (c)) houve uma leve redução dos valores de recuperação para as duas membranas (controle e modificada), mas a membrana modificada conseguiu manter excelente desempenho na recuperação da permeabilidade.

Os resultados corroboram com os resultados discutido ao longo deste capítulo e com o pressuposto que a modificação por revestimento com DA/PEI, otimizando as condições de reação, gera maior afinidade com água, reduz a adsorção de proteínas na camada ativa da membrana e por consequência melhora a resistência à incrustação da membrana, além de aumentar consideravelmente o fluxo permeado.

4.2.3. Avaliação de membrana modificada por codeposição de DA e PVP

A partir das condições de modificação que apresentaram melhor desempenho no presente capítulo (membrana UH050, 12 horas de reação, concentração DA/PEI 0,5:4,0 mg.mL⁻¹), a PEI no processo de modificação da membrana foi substituída pela PVP, outro polímero hidrofílico. Esses experimentos tiveram como objetivo avaliar o efeito causado por esse polímero nas propriedades e no desempenho das filtrações da solução proteica.

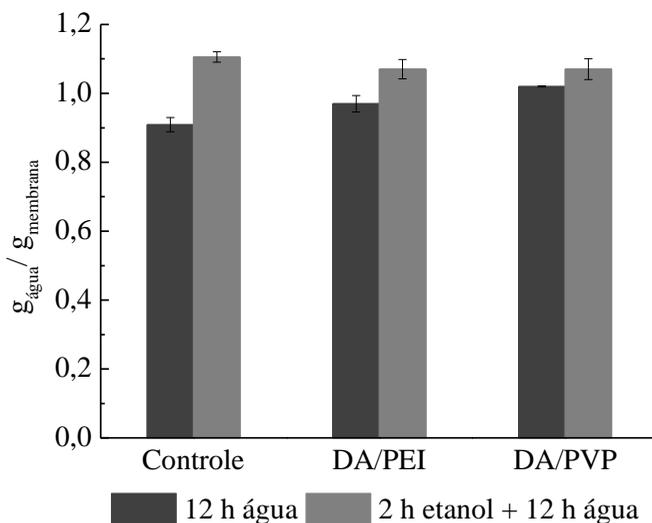
A membrana modificada foi caracterizada pela propriedade de hidratação, desempenho de filtração (permeabilidade hidráulica, fluxo permeado solução proteica, retenção de proteína e recuperação de fluxo), adsorção proteica, estrutura química, carga superficial, massa de polímero depositado e desempenho em longos períodos de filtração. Os

resultados obtidos foram comparados com a membrana controle e modificada com DA/PEI.

4.2.3.1. Capacidade de hidratação

Os resultados encontrados para a medida de absorção de água e de ângulo de contato podem ser visualizados na Figura 32 e 33. A membrana modificada com DA/PVP, quando imersa apenas em água, apresentou um pequeno aumento de absorção de água (Figura 32) em comparação com a controle e resultados semelhantes quando comparada a membrana modificada por DA/PEI.

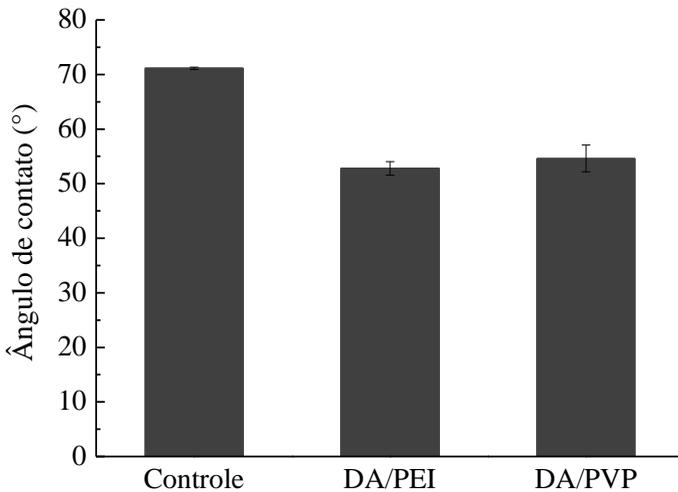
Figura 32. Ganho de massa em água das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas. No primeiro, as membranas foram imersas em água por 12 horas. No segundo, as membranas foram imersas em etanol por 2 horas com posterior imersão em água por 12 horas.



A hidrofiliçidade observada para ambas as membranas modificadas foi similar (Figura 33), observando-se uma queda aproximada de 25 % em relação a controle. Logo, a deposição de polímeros hidrofílicos juntamente com a DA aumenta afinidade da

membrana com a água devido ao aumento de grupos hidrofílicos presentes na camada ativa, o que pode levar a maior facilidade no transporte de massa de moléculas polares (água) através dos poros. Estudo de modificação por codeposição de DA e PVP em membranas de MF de polipropileno chegaram em resultados semelhantes de medida de ângulo de contato (JIANG et al., 2013).

Figura 33. Ângulo de contato da água das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI E DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas.

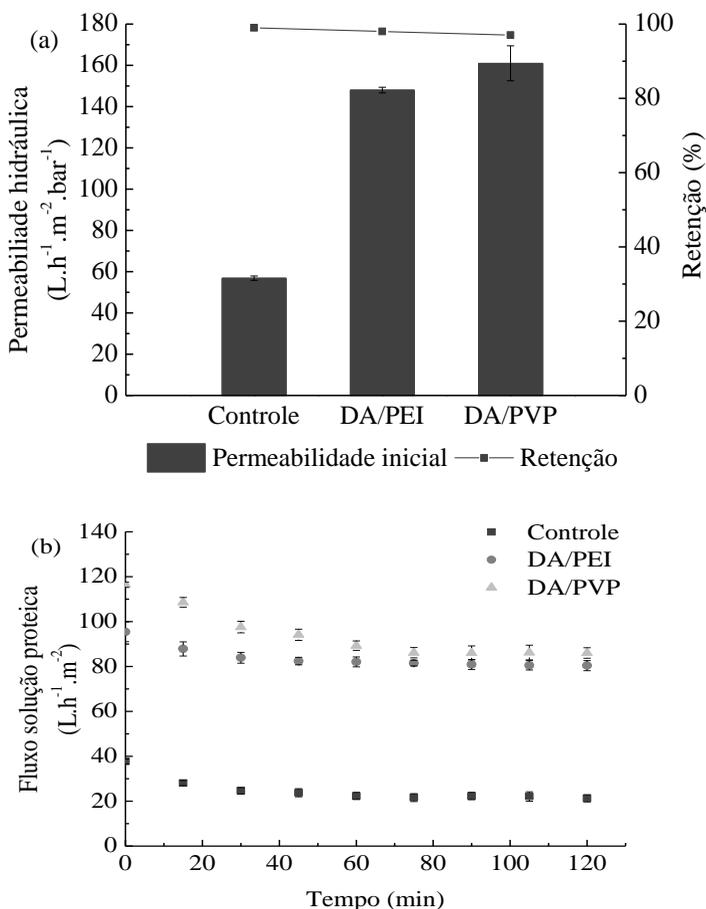


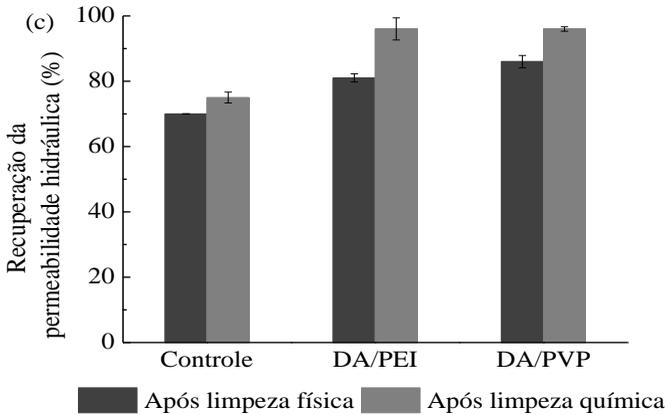
4.2.3.2. Ensaio de permeação com solução aquosa de BSA

A Figura 34 mostra os resultados de permeabilidade hidráulica, fluxo permeado, retenção de proteína e recuperação de fluxo obtidos nos ensaios de permeação com solução aquosa de BSA. O uso de PVP na solução de modificação aumentou expressivamente a permeabilidade hidráulica inicial da membrana modificada, comparando-se com a membrana controle (Figura 34 (a)). Esse resultado sugere que houve aumento de afinidade com a água, como reportado na medida do ângulo de contato. Quando comparada a membrana modificada com PEI, ambas

apresentaram desempenho similar. Também é possível observar que a capacidade de reter proteínas não foi afetada, como observado em todos os outros casos de modificação estudados.

Figura 34. Desempenho da membrana UH050 controle e modificada com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas na permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica e retenção de proteína, (b) curva do fluxo permeado de solução e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.





O comportamento do fluxo permeado de solução de BSA para cada membrana é mostrado na Figura 34 (b). Assim como a membrana modificada com PEI, a membrana modificada com PVP exibiu excelente desempenho no processo de filtração, com fluxo 4 vezes maior do que o da membrana controle.

Tal resultado fortalece a ideia de que a deposição de um polímero hidrofílico junto com a DA melhora a afinidade com a água, devido a presença de grupos hidrofílicos em sua superfície. Este comportamento pode levar à redução na adesão de proteínas e a uma melhora relevante na eficiência do processo de filtração.

A recuperação de fluxo após os procedimentos de limpeza pode ser observada na Figura 34 (c). A membrana modificada com PVP apresentou recuperação semelhante à da membrana modificada com PEI, sendo 1,3 vezes maior que a recuperação obtida pela membrana controle após a limpeza química.

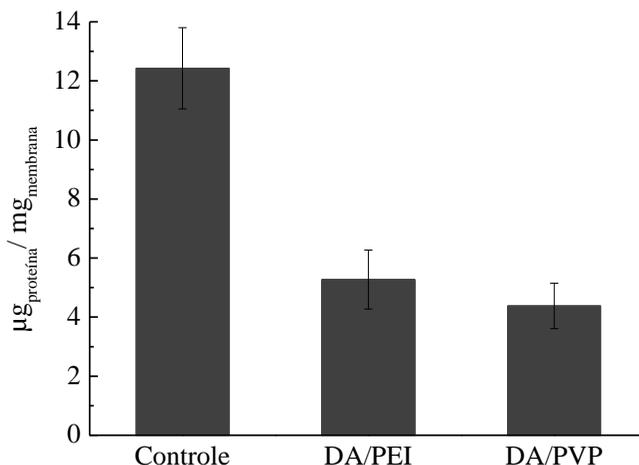
Estes resultados confirmam que membranas modificadas pela codeposição de DA com polímeros de caráter hidrofílico são uma boa abordagem para a aplicação em processos de separação de soluções proteicas.

4.2.3.3. Caracterização da membrana modificada por codeposição de DA e PVP

A Figura 35 mostra a quantidade de proteína adsorvida na superfície da membrana em ensaios estáticos de adsorção proteica. Verifica-se que a modificação com DA e PVP reduziu a aderência de

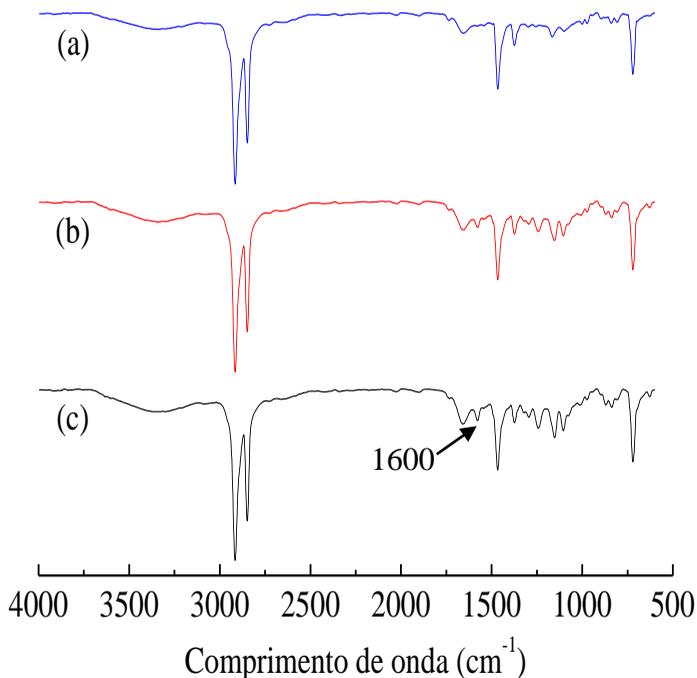
proteína sobre a superfície da membrana na mesma proporção que a modificação realizada com PEI.

Figura 35. Massa de BSA adsorvida na superfície das membranas UH050 controle e modificadas com concentração $0,5:4,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas, durante o teste de adsorção estático realizado com solução de BSA a uma concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ pelo período de 6 horas.



Possíveis alterações na estrutura química da membrana foram avaliadas por análises de espectroscopia de infravermelho (Figura 36). Observa-se que, como na membrana modificada com solução de DA/PEI, a membrana revestida por PDA/PVP apresentou nova banda de absorção em 1600 cm^{-1} , em comparação com a controle. Jiang et al. (2013), em estudos de modificação de membrana de polipropileno com revestimento de PDA/PVP, atribuíram essa banda ao alongamento $\text{C}=\text{O}$ entre o grupo catecol e o anel de pirrolidona da PVP, o que indica que houve a incorporação de PDA/PVP na superfície da membrana.

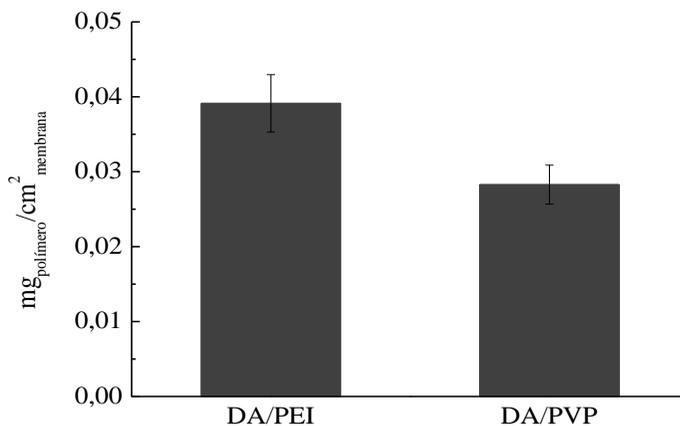
Figura 36. Espectros de infravermelho das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas (a) Controle, (b) DA/PEI e (c) DA/PVP.



A carga superficial da membrana modificada com DA e PVP foi avaliada pelo potencial zeta. No pH 6,5, mesmo da solução de BSA usada na filtração, a membrana apresentou carga negativa ($\zeta = -53,4$ mV), favorecendo uma menor interação entre a membrana e a solução de BSA, uma vez que esta também é carregada negativamente ($\zeta = -8,9$).

A massa de polímero aderida na superfície da membrana também foi determinada para a modificação realizada com PVP (Figura 37).

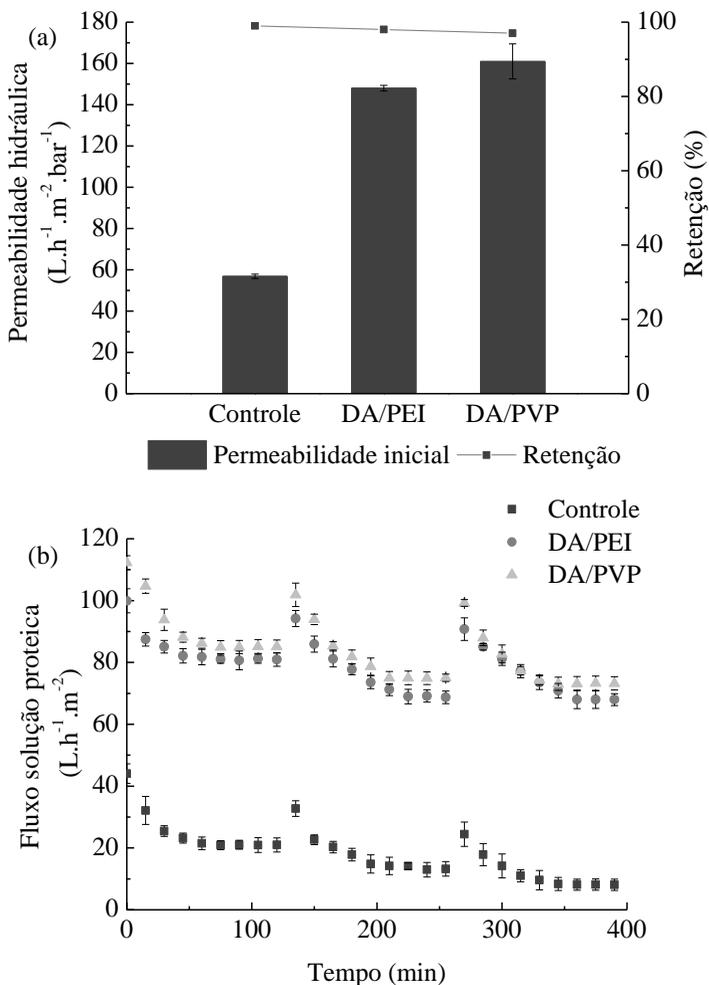
Figura 37. Massa de polímero depositado nas membranas UH050 modificadas com concentração $0,5:4,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas.

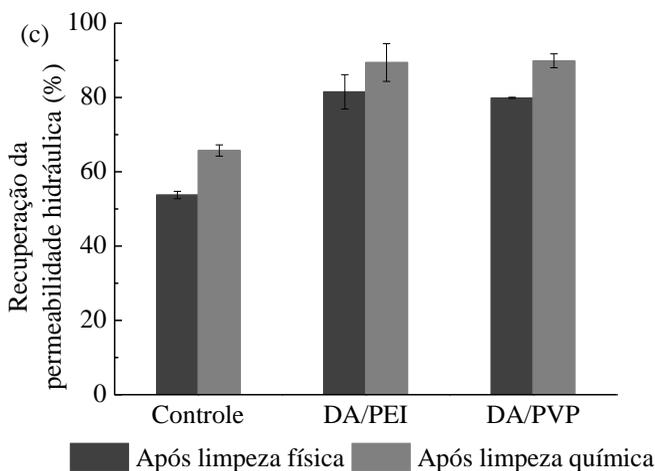


Uma maior quantidade (em massa) de polímero aderida foi observada para a membrana modificada com PEI, mesmo utilizando a mesma razão mássica de DA e PEI/PVP na solução de reação. Possivelmente esse comportamento foi observado devido a PEI ser ramificada, o que facilita a reação com a DA, e/ou devido à massa molecular da PEI ser menor que a da PVP que permite que um maior número de moléculas se ligue com a PDA, concordando com o estudo de Yang et al. (2016). Neste estudo os autores avaliaram a influência de diferentes massas molares de PEI em relação à massa de polímero depositada na modificação por DA/PEI e como resultado observaram que para maiores massas molares, menor foi quantidade de massa de filme polimérico aderido na superfície. Segundo os autores esse comportamento foi devido ao aumento da distância entre o grupo amino que pode reagir com o grupo catecol, o que pode levar a uma menor quantidade de molécula ligada.

Para finalizar o estudo, a membrana modificada com DA e PVP foi caracterizada quanto a seu desempenho em longos períodos de filtração. A Figura 38 mostra o resultado obtido no ensaio de reutilização da membrana.

Figura 38. Desempenho das membranas UH050 controle e modificadas com concentração 0,5:4,0 mg.mL⁻¹ de diferentes polímeros (DA/PEI e DA/PVP) e tempo de deposição de 12 horas em 3 ciclos de permeação de solução proteica de BSA com concentração 2,5 g.L⁻¹. (a) Permeabilidade hidráulica inicial e retenção proteica, (b) curva do fluxo permeado de solução e (c) recuperação da permeabilidade hidráulica após procedimentos de limpeza física e química.





A membrana modificada com PVP exibe comportamento similar à membrana modificada com PEI, apresentando valores de permeabilidade hidráulica inicial bem próximos e também melhor desempenho em comparação com a controle (Figura 38 (a)). Ainda, a membrana modificada com PVP também sofre pouca influência no fluxo permeado (Figura 38 (b)) ao longo dos 3 ciclos de permeação, quando comparada com a membrana controle, e mantém excelentes valores de recuperação da permeabilidade hidráulica (Figura 38 (c)) após os procedimentos de limpeza física e química. Este comportamento prova que a membrana modificada através do revestimento com DA e um polímero hidrofílico, além de melhorar o desempenho no processo de filtração aumenta a resistência ao *fouling* quando exposta a um longo período de filtração, diferentemente do desempenho da membrana controle.

Pelas discussões realizadas, tendo como base os resultados obtidos pelos ensaios de filtração e análises de caracterização, a modificação realizada pela codeposição de DA/PVP apresentou um ótimo desempenho, se equiparando ao obtido com a membrana modificada com DA/PEI nas mesmas condições de reação, sendo uma alternativa promissora ao processo de modificação pelo método *mussel-inspired*.

4.3. CONCLUSÕES

O objetivo deste capítulo foi investigar qual a influência da utilização de diferentes concentrações de DA e PEI na modificação de membranas de UF e, a partir da melhor condição encontrada com base em experimentos de permeação de solução proteica e de diferentes caracterizações, substituir a PEI por PVP no processo de modificação com o intuito de comparar os efeitos proporcionados pelos diferentes polímeros hidrofílicos.

Os resultados mostram que a concentração de DA e PEI utilizada na solução de reação está diretamente ligada à melhora da membrana no desempenho do processo de filtração. Elevadas concentrações de DA, apesar de aumentar o grau de hidrofiliicidade, diminui significativamente a permeabilidade hidráulica e por consequência o fluxo permeado de solução proteica, uma vez que a espessura da camada depositada tende a aumentar e os agregados de PDA bloqueiam os poros, aumentando a resistência à permeação.

Em contrapartida, o aumento da quantidade de PEI se mostrou promissor, uma vez que as modificações realizadas com maior concentração de PEI resultou em membranas mais hidrofílicas, com excelente desempenho no processo de filtração e baixa adsorção de proteínas na superfície. Essas alterações na propriedade da membrana foram atribuídas ao aumento da quantidade de grupos hidrofílicos na superfície da membrana e a queda de agregados de PDA na superfície, permitindo que a solução seja absorvida nos poros. Por consequência, aumentou a afinidade com moléculas de água e reduziu a aderência de proteínas na superfície.

Também foi observado que na concentração de DA utilizada ($0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) há um limite no aumento da quantidade de PEI a ser utilizado, uma vez que a concentração $0,5:8,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, em comparação com a $0,5:4,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, não apresentou melhora relevante nos ensaios realizados.

Em relação à modificação da membrana com a solução de DA e PVP, os resultados encontrados foram semelhantes aos encontrados para a modificação realizada com DA e PEI. Indicativo que o uso de PVP, assim como da PEI na solução de reação é uma excelente alternativa ao processo de modificação da superfície de membrana por deposição com DA em uma única etapa.

Por fim, com este estudo foi possível inferir que a modificação de superfície de membranas pelo método *mussel-inspired* utilizando DA

e polímeros hidrofílicos PEI/PVP é uma estratégia promissora para o desenvolvimento de membranas com características *anti-fouling*.

REFERÊNCIAS

- AZARI, S.; ZOU, L. Using zwitterionic amino acid L-DOPA to modify the surface of thin film composite polyamide reverse osmosis membranes to increase their fouling resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 401–402, p. 68–75, 2012.
- CHENG, C. et al. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. **Journal of Membrane Science**, v. 417–418, n. June, p. 228–236, 2012.
- GUAN, N. et al. Superoleophobic surface modification for robust membrane distillation performance. **Journal of Membrane Science**, v. 541, n. June, p. 162–173, 2017.
- HE, Y. et al. Dopamine-induced nonionic polymer coatings for significantly enhancing separation and antifouling properties of polymer membranes: Codeposition versus sequential deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 539, n. June, p. 421–431, 2017.
- JIANG, J. et al. Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(*n*-vinyl pyrrolidone). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 24, p. 12895–12904, 2013.
- KASEMSET, S. et al. Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil / water separation. v. 426, p. 208–216, 2013.
- LI, F. et al. Surface modification of PES ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly(ethylene glycol) grafting: Morphology, stability, and anti-fouling. v. 344, p. 422–430, 2014a.
- LI, M. et al. Bioinspired fabrication of composite nanofiltration membrane based on the formation of DA / PEI layer followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v. 459, p. 62–71, 2014b.
- LV, R. et al. Preparation and characterization of EVOH/PVP membranes via thermally induced phase separation. **Journal of**

Membrane Science, v. 281, n. 1–2, p. 700–706, 2006.

LV, Y. et al. Nanofiltration membranes via co-deposition of polydopamine / polyethylenimine followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 50–58, 2015.

MARQUES, I. R. **Redução de incrustação proteica em mebranas de ultrafiltração de poli(étersulfona) por deposição de dopamina e polietilenoimina**. Dissertação de mestrado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, 2017.

MCCLOSKEY, B. D. et al. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. **Polymer**, v. 51, n. 15, p. 3472–3485, 2010.

NGUYEN, A.; AZARI, S.; ZOU, L. Coating zwitterionic amino acid l-DOPA to increase fouling resistance of forward osmosis membrane. **Desalination**, v. 312, p. 82–87, 2013.

PENHA, F. M. **Condicionamento de membranas de ultra e nanofiltração e sua aplicação na dessolventização de n-hexano/óleo de macaúba**. Dissertação de Mestrado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, 2014.

PI, J. K. et al. Polypropylene microfiltration membranes modified with TiO₂ nanoparticles for surface wettability and antifouling property. **Journal of Membrane Science**, v. 500, n. November, p. 8–15, 2016.

SHI, H. et al. Fouling-resistant and adhesion-resistant surface modification of dual layer PVDF hollow fiber membrane by dopamine and quaternary polyethyleneimine. **Journal of Membrane Science**, v. 498, p. 39–47, 2016a.

SHI, H. et al. A modified mussel-inspired method to fabricate TiO₂decorated superhydrophilic PVDF membrane for oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 506, n. January, p. 60–70, 2016b.

WANG, J. et al. Surface modification of NF membrane with zwitterionic polymer to improve anti-biofouling property. **Journal of**

Membrane Science, v. 514, p. 407–417, 2016.

WANG, Z.-X. et al. Mussel-inspired tailoring of membrane wettability for harsh water treatment. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 6, p. 2650–2657, 2015.

XU, Y. C. et al. Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 555–564, 2016.

YANG, H.-C. et al. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 26, p. 10225–10230, 2014.

YANG, H. C. et al. Effects of polyethyleneimine molecular weight and proportion on the membrane hydrophilization by codepositing with dopamine. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 32, p. 1–10, 2016.

ZIN, G. **Estratégias anti-incrustação na microfiltração de emulsões oleosas baseadas na modificação da superfície da membrana e no uso de campo magnético**. Tese de doutorado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UFSC, 2017.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo sobre as condições de reação do processo de modificação de superfície pelo método *mussel-inspired* em membranas de ultrafiltração para aumentar a resistência a incrustação e melhorar o desempenho em filtração de solução aquosa proteica mostrou resultados promissores.

Aumentar o tempo de deposição (12 horas) aumenta hidrofiliidade e a resistência à incrustação, devido ao aumento da quantidade de PDA/PEI aderido na superfície da membrana. Entretanto, tempos muito prolongados de reação (24 horas) levam a uma queda considerável na permeabilidade hidráulica da membrana, devido ao provável aumento da espessura da camada polimérica depositada sobre a sua superfície.

A massa molar de corte (MMC) da membrana também influenciou na modificação, uma vez que a membrana de maior tamanho de poro (UH050) apresentou melhor desempenho quando modificada. Ao aumentar o tamanho de poro acredita-se que a solução PDA/PEI penetra mais facilmente na membrana, revestindo os poros e gerando uma maior afinidade com água.

A concentração de DA e PEI na solução de reação se mostrou fator chave no processo de modificação. Elevadas concentrações de DA influenciam de modo negativo no desempenho de membranas modificadas por apresentarem uma queda significativa no fluxo permeado de água e solução proteica. Já o aumento da razão massica de PEI na solução resultou em membranas com excelente desempenho em permeação de solução proteica e baixa adesão de proteína na superfície, aumentando assim sua resistência a incrustação. Isso mostra que a PEI é a principal responsável por aumentar a resistência de incrustação e a DA favorece a adesão do filme polimérico na camada ativa da membrana.

Assim, a modificação das membranas de UF de PES com MMC de 50 kDa por 12 horas de imersão na solução de DA e PEI com concentração de 0,5:4,0 mg.mL⁻¹, respectivamente, resultou em um melhor desempenho nas permeações de soluções proteicas. O resultados obtidos podem ser considerados promissores visando aplicação industrial, uma vez que se obteve aumento significativo no fluxo permeado e na redução dos fenômenos de incrustação.

Em relação ao uso de outros polímeros, para realizar a modificação junto com a DA, a PVP se mostrou uma ótima alternativa. Os resultados obtidos foram excelentes e bastante semelhantes ao da

membrana modificada com DA e PEI.