



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

Naiara Mottim Justino

Efeito da intercamada de nanopartículas de alumínio na formação do filme fino de poliamida em membranas de osmose reversa para a melhoria da resistência à bioincrustação

Florianópolis

2021

Naiara Mottim Justino

Efeito da intercamada de nanopartículas de alumínio na formação do filme fino de poliamida em membranas de osmose reversa para a melhoria da resistência à bioincrustação

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Ambiental
Orientador: Prof. William Gerson Matias, Dr.
Coorientador: Denice Schulz Vicentini, Dra.

Florianópolis

2021

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

Justino, Naiara Mottim

Efeito da intercamada de nanopartículas de alumínio na formação do filme fino de poliamida em membranas de osmose reversa para a melhoria da resistência à bioincrustação / Naiara Mottim Justino ; orientador, William Gerson Matias, coorientador, Denice Schulz Vicentini, 2021.

121 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Membranas de osmose reversa. 3. Dessalinização. 4. Bioincrustação. 5. Nanopartículas de alumínio. I. Gerson Matias, William. II. Schulz Vicentini, Denice. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Naiara Mottim Justino

Efeito da intercamada de nanopartículas de alumínio na formação do filme fino de poliamida em membranas de osmose reversa para a melhoria da resistência à bioincrustação

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Maria Elisa Magri, Dr.^a

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marco di Luccio, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Sílvia Pedroso Melegari, Dr.^a

Universidade Federal do Paraná

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em Engenharia Ambiental.

Prof.^a Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.^a

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. William Gerson Matias, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2021

Este trabalho é dedicado a todos que me acompanharam nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus amados pais por todo o amor e pelo apoio incondicional para realização deste trabalho. Obrigada por entenderem minha ausência, por estarem tão presentes mesmo à distância e por estarem sempre torcendo pela conquista dos meus objetivos.

Ao meu querido parceiro Eduardo, por ter vivido cada parte desse processo, celebrando cada vitória e me apoiando e aconselhando em momentos difíceis. Obrigada pela paciência, amor e carinho.

À toda minha família, obrigada por sempre torcerem por mim e por compreenderem a minha ausência em momentos importantes.

Ao meu orientador William Gerson Matias, pela orientação e incentivo, por dar condições para a realização dessa tese e por acreditar no meu trabalho.

À minha coorientadora Denice Schulz Vicentini, por toda a orientação e conhecimento repassados, e por sempre me auxiliar nos desafios da pesquisa.

A todos meus colegas do Labtox, Fernanda, Cristina, Vitor, Bianca, Rodrigo, Marlon, Diego, José, Miriam, Renata e Karine por todo conhecimento que compartilhamos e por tornarem o trabalho mais divertido.

Aos meus queridos amigos, Caroline, Jorge, Lucas, Fernanda, Cristina, João, Renata e Vitor, por todos os momentos que passamos juntos e estarem sempre torcendo por mim.

À minha psicóloga Luana Goulart, por me guiar no processo de autoconhecimento nesse período, o qual foi essencial para passar pelos desafios com mais resiliência.

As alunas de iniciação científica Luiza Jofily, Luise Poeschmann e Daiane Schwarz que participaram diretamente deste trabalho.

Ao meu supervisor do Doutorado Sanduíche, François Perreault, por toda a dedicação, conhecimento repassado e por ter oferecido uma excelente experiência profissional fora do país.

A todos os meus colegas dos Estados Unidos, Kia, Thuy, Ivy, Ana, Amna, Doug, Paola, Brielle, Marcella, Kimaya, Diego, Aditi, Indrayudh, Stan, Mariana, Omar e Rhishabh por toda ajuda, pela amizade e por fazerem me sentir em casa. Agradeço também a todos da Metro Phoenix Chinese Alliance Church, especialmente à Su e ao Paul, os quais me receberam de braços abertos.

À Professora Mary Laura Lind e membros do grupo pelo uso do laboratório para a replicação das membranas nos Estados Unidos.

À School of Sustainable Engineering and the Built Environment e Nanosystems Engineering Research Center for Nanotechnology-Enabled Water Treatment (EEC-1449500) pela estrutura e financiamento de materiais durante o período de Doutorado Sanduíche.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME), ao Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC e ao LeRoy Eyring Center for Solid State Science da Arizona State University pelas análises laboratoriais de caracterização.

Ao Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental pelo apoio, pelo conhecimento repassado nas disciplinas e pela estrutura necessária para a realização da tese.

À Universidade Federal de Santa Catarina por ter possibilitado as condições para a minha formação.

À Capes pela concessão da bolsa durante o doutorado e doutorado sanduíche pela Capes/Print e ao CNPq pelo financiamento dessa tese (CNPq 473046/2013-0).

Aos membros da banca, Marco Di Luccio, Silvia Melegari e Maria Elisa Magri, pela disponibilidade e avaliação desta tese.

RESUMO

A crescente demanda por água doce para as atividades humanas está colocando uma gradativa pressão em fontes convencionais de água. Com o aumento da preocupação com a sustentabilidade do suprimento de água, há um aumento no interesse de produzir água por fontes não alternativas como água do mar, água subterrânea e efluentes secundários. Tais fontes alternativas geralmente são caracterizadas pela elevada concentração de sais e contaminantes que necessitam ser removidos por processo de dessalinização por osmose reversa. Dessa forma, as incrustações em membranas de osmose reversa são um dos principais problemas envolvidos no custo da aplicação dessa tecnologia. Para contornar esse problema a modificação da superfície das membranas compósitas de filme fino de poliamida (TFC-PA, sigla em inglês para *Thin film composite polyamide*) tem-se mostrado uma estratégia interessante para diminuir a incrustação. A aplicação de uma intercamada composta de nanomateriais na superfície da membrana suporte como uma base para a polimerização interfacial de formação da poliamida, promove mudanças em suas propriedades, que podem resultar na melhoria de membranas de dessalinização. Estudos têm mostrado que a permeabilidade e a seletividade da membrana podem ser aumentadas com a utilização uma intercamada de nanomateriais. Por outro lado, o potencial do uso dessa abordagem para melhorar as propriedades da membrana de poliamida no que se refere à incrustação e bioincrustação são pouco compreendidas. Nesta tese, foi investigado como o uso de uma intercamada inédita de nanopartículas de alumínio (NP-Al) como base para o processo de polimerização interfacial afeta a propensão à bioincrustação e a incrustação orgânica das TFC-PA. O desempenho foi avaliado por ensaios estáticos de deposição de bactéria e proteína, assim como bioincrustação dinâmica em sistema de filtração por OR. Dentre as três concentrações de NP-Al testadas, a incorporação de NP-Al em baixa e média concentrações apresentaram redução na adesão de bactéria e proteína, enquanto que na maior concentração de NP-Al, ambas as adesões de bactéria e proteína aumentaram. Tendência similar foi observada em condições dinâmicas de filtração, com baixas e médias concentrações de NP-Al, apresentando menor declínio de fluxo e menor formação de biofilme comparado com o controle e com membranas com elevada concentração de NP-Al. A melhoria das propriedades anti-incrustantes dessas membranas foram correlacionadas com mudanças na energia livre de coesão da camada de poliamida formada sobre a intercamada de NP-Al. Os resultados demonstram que utilizando uma intercamada de NP-Al, a química da superfície da poliamida pode ser alterada de maneira a reduzir a incrustação da membrana. Contudo, há um limite na quantidade de NP-Al incorporada na intercamada, resultando no aumento da incrustação devido ao efeito da aglomeração da NP-Al na estrutura da poliamida. Os resultados dessa tese trazem novas percepções em como nanopartículas podem ser adicionadas como base para a polimerização interfacial da poliamida com o intuito de melhorar a performance de membranas de dessalinização sem exposição de nanopartículas na superfície.

Palavras-chave: Intercamada, nanopartículas de alumínio, filme fino, bioincrustação, incrustação orgânica, membranas de osmose reversa, propriedades da superfície, dessalinização.

ABSTRACT

The growing demand for freshwater by human activities is putting an increasing pressure on conventional water sources. As concerns arise over the sustainability of water supply, there is an increased interest in producing clean water from alternative sources such as seawater, wastewater, or brackish water. These alternative sources are usually characterized by higher concentrations of salts and contaminants, which result in the need to use desalination processes by reverse osmosis. Fouling in reverse osmosis membranes is one of the main problems involved in the cost of applying this technology. Modification of the surface of thin film polyamide composite membranes (TFC-PA) has been shown to be an interesting strategy for reducing fouling. Applying an interlayer of nanomaterial to the support layer as a template to the interfacial polymerization results in a change in the polyamide properties that can be leveraged to improve the performance of desalination membranes. While studies have shown that permeability and selectivity can be increased using an interlayer of nanomaterials, the potential of using this approach to improve the polyamide properties relevant for fouling and biofouling control is less understood. In this dissertation, we investigated how using a novel interlayer of aluminum nanoparticles (Al-NP) to template the interfacial polymerization process affects the biofouling and organic fouling propensity of thin film composite membranes. Performance was measured by static bacteria and protein deposition assays as well as dynamic reverse osmosis biofouling experiments. Among the three Al-NP concentrations tested, the low and medium Al-NP loadings were found to reduce bacteria and protein adhesion while, at a high Al-NP loading, both bacteria and protein adhesion increased. A similar trend was observed in dynamic fouling conditions, with the low and medium Al-NP loadings experiencing less flux decline and lower biofilm volume on the membrane compared to the control or high Al-NP membrane. The superior antifouling properties of these membranes were correlated with the change in the free energy of cohesion of the polyamide layer formed on the Al-NP interlayer. Our results demonstrate that using an interlayer of Al-NP can alter the polyamide surface chemistry in a way that reduces membrane fouling; however, there is a threshold loading of Al-NP beyond which fouling propensity increases due to the effect of Al-NP agglomeration on the polyamide structure. The results shown in this dissertation provide useful insights into how nanoparticles can be added to the interlayer during interfacial polymerization to improve the performance of desalination membranes without exposing nanoparticles onto the surface.

Keywords: Interlayer, alumina nanoparticles, thin film, biofouling, organic fouling, reverse osmosis membranes, surface properties, desalination.

“You should never view your challenges as a disadvantage. Instead, it’s important for you to understand that your experience facing and overcoming adversity is actually one of your biggest advantages.”

Michelle Obama

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho ilustrativo dos mecanismos de permeação das moléculas através das membranas. (a) Passagem pelo poro e (b) difusão pela membrana.	33
Figura 2. Características de retenção e pressão aplicada de cada processo de separação por membranas.	34
Figura 3. Estrutura química da unidade repetitiva da polissulfona.	36
Figura 4. Processo de polimerização interfacial pela reação entre MPD e TMC sobre um suporte poroso para a formação da poliamida.	36
Figura 5. Diagramas esquemáticos dos modos de filtração direta e tangencial e seus efeitos no fluxo do permeado (J) e na altura da torta (Rt- resistência da torta; Rm – resistência da membrana).	38
Figura 6. Etapas de formação do biofilme.	40
Figura 7. Ilustração esquemática da adesão de bactéria em uma superfície pouco rugosa (A) e uma superfície rugosa (B), ambas em nanoescala. Destacando a área de contato entre as superfícies da membrana celular da bactéria e da superfície da membrana de filtração.	43
Figura 8. Imagem ilustrativa de um exemplo de obtenção do WCA pela técnica da gota séssil.	45
Figura 9. Desenho esquemático de três tipos de intercamada base de membranas TFC-PA: intercamada orgânica, intercamada de nanomaterial, e intercamada nanocompósita.	48
Figura 10. Reação de autopolimerização da dopamina.	51
Figura 11. Esquema geral das etapas da pesquisa.	53
Figura 12. Esquema ilustrativo das etapas de preparação das membranas. PSU: polissulfona; PDA: polidopamina; NP-Al: nanopartículas de alumínio; PA: poliamida.	55
Figura 13. Desenho esquemático da sequência de etapas envolvidas no método de inversão de fases pela técnica de precipitação por imersão.	56
Figura 14. Esquema ilustrativo do sistema de filtração direta, composto por: cilindro de gás nitrogênio, reservatório de água/solução de alimentação, célula de filtração de filtração sob agitação em agitador magnético e balança analítica para pesagem do permeado coletado.	64
Figura 15. Desenho esquemático do sistema de osmose reversa contemplando (1) células de filtração tangencial, (2) medidor de vazão de permeado, (3) manômetro, (4) registro de controle de pressão, (5) válvula de controle de fluxo, (6) medidor de vazão de alimentação, (7) reservatório com chiller, (8) sistema de resfriamento da água do chiller e (9) bomba de recirculação. O sistema opera com duas células de filtração de maneira simultânea.	66
Figura 16. Suportes utilizados nos ensaios de deposição de <i>P.aeruginosa</i> na superfície das membranas.	67
Figura 17. Caracterização da membrana suporte, recobrimento de polidopamina e NP-Al formada sobre a camada de polidopamina. (A-F) micrografias de FESEM da (A) sessão transversal do suporte de polissulfona, superfície da (B) polissulfona, do (C) recobrimento de polidopamina, da (D) NP-Al na	

superfície da polidopamina em baixa, média e elevada concentração. (E) Curva Gaussiana mostrando a distribuição de NP-Al das imagens D e (F) correspondentes espectros de EDX confirmando a formação de NP-Al.....	73
Figura 18. Micrografias de FESEM da superfície das membranas identificando as estruturas e mostrando a diferença morfológica da poliamida formada sobre a intercamada de NP-Al em diferentes concentrações. Barra de escala: 500 nm.....	74
Figura 19. (A) Perfis topográficos da superfície de poliamida das membranas controle (MC) e com intercamada de NP-Al (ML, MM e MH) pela técnica de AFM; e (B) Parâmetros de rugosidade: média quadrática (Rq) e aritmética (Ra) das alturas dos perfis e máxima distância vertical, dividido por 10 (R _{máx} /10), do perfil topográfico de MC, ML, MM e MH.....	75
Figura 20. Imagens 3D representativas de AFM da superfície das membranas (9 x 9 μm).....	76
Figura 21. Espectro de FTIR identificando grupos funcionais de (A) camada das membranas preparadas: polissulfona, polidopamina, NP-Al (12,5 mM) e poliamida (PA); e (B) das membranas MC, ML, MM e MH na faixa entre 650-4000 cm ⁻¹	78
Figura 22. Polimerização interfacial da poliamida pela reação entre cloreto de trimesol (TMC) e <i>m</i> -fenilenodiamina (MPD), formando ligações cruzadas e lineares.....	79
Figura 23. Composição de elementos químicos da superfície das membranas por espectro de varredura de XPS.....	79
Figura 24. C1s e O1s espectros, identificando a redução de ácidos carboxílicos na camada de poliamida com o aumento de NP-Al na intercamada.....	81
Figura 25. Confirmação da redução de grupos carboxila por método quantitativo (sítios/nm ²) baseado na afinidade da prata com grupo carboxila, quantificação de prata por ICP-MS após contato com a superfície da membrana e eluição dos íons. Letras minúsculas indicam significância estatística (diferentes letras representando diferença estatística) (<i>p</i> <0,05), determinada por One-way ANOVA (post hoc Tukey).....	82
Figura 26. Hidrofilicidade das membranas apresentada por (A) WCA, no qual, quanto menor o ângulo de contato, mais hidrofílica é a superfície, e (B) ΔG _s , no qual, quanto menos negativa a energia livre, mais hidrofílica é a superfície. (C) Imagens da gota séssil de água formada sobre a superfície de cada membrana.....	84
Figura 27. Energia livre de superfície de adesão (ΔG _{ad}) entre a superfície da membrana e incrustadores, <i>P. aeruginosa</i> e BSA (quanto mais negativo o valor de ΔG _{ad} , maior a atração).....	85
Figura 28. Propriedade de transporte das membranas. Fluxo de permeado (L m ⁻² h ⁻¹) e rejeição de NaCl (%), 2000 mg/L, em (A) filtração direta a 8 bar e (B) filtração tangencial a 15,5 bar.....	88

Figura 29. UFC de <i>P. aeruginosa</i> após 24 h de crescimento em placas de cultivo (conforme mostrado na imagem à direita) e porcentagem de redução de UFC das membranas com intercamada de NP-Al comparadas com o controle.....	89
Figura 30. Adesão e viabilidade de <i>P. aeruginosa</i> na superfície das membranas comparadas com o controle, quantificadas por imagens de microscopia de epifluorescência utilizando o software ImageJ (n=10) (barra de escala: 50 μm). (A) Células $\times 10^4$ por área (cm^2) de superfície da membrana; (B) viabilidade celular (%) representada pela porcentagem de células vivas; (C) Micrografias de microscopia de epifluorescência, onde células vivas e mortas correspondem a fluorescência verde e vermelha, respectivamente.....	91
Figura 31. Média da fluorescência de FITC-BSA, por quantificação de pixels verdes das imagens de microscopia de epifluorescência utilizando software (n=10) (escala da barra: 100 μm).....	93
Figura 32. Ajustes ao modelo de regressão linear das propriedades da superfície da membrana (R_q , $R_{\text{max}}/10$, $-\text{COOH}$, WCA, ΔG_{sa} e ΔG_{ad}) com a resultante adesão de células de <i>P. aeruginosa</i> na superfície das membranas MC, ML, MM e MH (R^2 mais próximo de 1, melhor o ajuste), considerando a contagem por imagem de microscopia de 0,0029 cm^2	94
Figura 33. Ajustes ao modelo de regressão linear das propriedades da superfície da membrana (R_q , $R_{\text{max}}/10$, $-\text{COOH}$, WCA, ΔG_{sa} e ΔG_{ad}) com a resultante adesão de BSA na superfície das membranas MC, ML, MM e MH (R^2 mais próximo de 1, melhor o ajuste).	96
Figura 34. Declínio do fluxo normalizado durante (A) e após (B) 1350 min de filtração com efluente sintético contendo <i>P. aeruginosa</i>	97
Figura 35. Área de sessão transversal do biofilme formado (μm^2) por comprimento de membrana (amostras de 2 mm) após ensaio de bioincrustação dinâmica, quantificado pela análise de imagens 2D, adquiridas por OCT, no software ImageJ.....	98
Figura 36. Imagem 3D representativa de OCT de biofilme formado na superfície das membranas após ensaio de bioincrustação dinâmica.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do efluente sintético secundário utilizado nos experimentos de bioincrustação dinâmica.	70
Tabela 2. Características termodinâmicas da superfície das membranas, incrustantes (<i>P. aeruginosa</i> e BSA) e água. Tensão superficial de Lifshitz-van der Waals (mN/m) (γ_s LW), tensão superficial ácido-base de Lewis (γ_s AB), componente acceptor de elétrons da tensão superficial (γ_s +) e componente doador de elétrons da tensão superficial (γ_s -) e tensão superficial total (γ_s tot).	86
Tabela 3. Parâmetros da análise de regressão linear para correlação entre propriedades da superfície e adesão de células de <i>P.aeruginosa</i> e BSA nas diferentes membranas.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔG_{ad}	Energia livre de superfície de adesão
ΔG_{sa}	Energia livre de superfície de coesão
ΔG_{ad}^{AB}	Interações ácido-base de Lewis da energia de adesão
ΔG_{ad}^{LW}	Interações Lifshitz-van der Waals da energia de adesão
γ^-	Componente doador de elétrons da tensão superficial ácido/base
γ^+	Componente receptor de elétrons da tensão superficial ácido/base
γ^{AB}	Tensão superficial ácido/base de Lewis
γ^{LW}	Tensão superficial de Lifshitz-van der Waals
γ_T	Tensão superficial da membrana
AFM	Microscopia de força atômica
BSA	Albumina de soro bovino
C1s	Sinal espectral do carbono por espectroscopia de fotoelétrons de raio-X
DI	Diodometano
EDX	Espectrômetro de raios X por dispersão em energia
EG	Etilenoglicol
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo
FITC-BSA	Albumina de soro bovino marcada com isotiocianato de fluoresceína
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado
J	Fluxo de permeado
LB	Luria-Bertani
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
M_{Ag}	Concentração molar de prata
MC	Membrana controle
MH	Membrana com alta (<i>high</i>) concentração de NP-Al na intercamada
ML	Membrana com baixa (<i>low</i>) concentração de NP-Al na intercamada
MM	Membrana com média (<i>medium</i>) concentração de NP-Al na intercamada
MPD	<i>m</i> -fenilenodiamina
N1s	Sinal espectral do nitrogênio por espectroscopia de fotoelétrons de raio-X
N_A	Número de Avogadro

NP	Nanopartículas
NP-Al	Nanopartículas de alumínio
O1s	Sinal espectral do oxigênio por espectroscopia de fotoelétrons de raio-X
OCT	Tomografia de coerência óptica
OD	Densidade óptica
<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomona aeruginosa</i>
PBS	Tampão fosfato salino
PDA	Polidopamina
PI	Polimerização interfacial
PSU	Polissulfona
Ra	Média aritmética das alturas do perfil topográfico
Rmáx	Máxima distância vertical do perfil topográfico
Rq	Média quadrática das alturas do perfil topográfico
SAD	Parâmetro de diferença de área da superfície
TFC-PA	Membranas compósitas de filme fino de poliamida
TMC	1,3,5-benzenotricarbonila
Tris	Tris(hidroximetil)aminometano
UFC	Unidades formadoras de colônias
VBNC	Células viáveis mas não cultiváveis
WCA	Ângulo formado entre a gota séssil da água e a superfície da membrana
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	HIPÓTESES	27
1.2	OBJETIVOS	28
1.2.1	Objetivo Geral.....	28
1.2.2	Objetivos Específicos	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	CRISE HÍDRICA NO BRASIL	29
2.2	DESSALINIZAÇÃO DE FONTES ALTERNATIVAS DE ÁGUA	30
2.3	MEMBRANAS DE FILTRAÇÃO	32
2.3.1	Conceito e histórico.....	32
2.3.2	Processo de separação por membranas	33
2.3.3	Estrutura de membranas de osmose reversa	35
2.4	INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS	37
2.4.1	Bioincrustação.....	39
2.4.2	Incrustação orgânica	41
2.5	PROPRIEDADES ANTI-INCRUSTANTES DAS MEMBRANAS DE OR	42
2.5.1	Rugosidade	42
2.5.2	Carga da membrana.....	44
2.5.3	Hidrofilicidade e energia livre de superfície.....	44
2.6	EFEITO DE INTERCAMADA NA FORMAÇÃO DA PA.....	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	REAGENTES	54
3.1.1	Reagentes utilizados no Brasil	54
3.1.2	Reagentes utilizados nos Estados Unidos.....	54
3.2	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS E NP-Al.....	55
3.2.1	Suporte de polissulfona	55
3.2.2	Recobrimento de polidopamina.....	57

3.2.3	Formação in situ da intercamada de NP-Al	57
3.2.4	Preparação da camada seletiva de poliamida	58
3.2.5	Caracterização morfológica	58
3.2.6	Caracterização físico-química da superfície das membranas	59
3.2.6.1	<i>Grupos funcionais na superfície</i>	59
3.2.6.2	<i>Composição elementar da superfície</i>	60
3.2.6.3	<i>Quantificação de grupos carboxila por blindagem de íons de prata</i>	60
3.2.6.4	<i>Potencial Zeta</i>	61
3.2.6.5	<i>Hidrofilicidade e energia livre de superfície de coesão e adesão</i>	62
3.3	PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DAS MEMBRANAS	63
3.4	PROPRIEDADE ANTIADESIVA	66
3.4.1	Propriedade antiadesiva de bactéria e viabilidade celular	66
3.4.2	Propriedade antiadesiva de proteína	68
3.4.3	Análise estatística dos dados	69
3.5	BIOINCRUSTAÇÃO DINÂMICA	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS E NP-AL	71
4.1.1	Caracterização morfológica	71
4.1.2	Caracterização físico-química da superfície das membranas	76
4.2	PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	86
4.3	PROPRIEDADES ANTIADESIVA DE BACTÉRIA E VIABILIDADE CELULAR ...	88
4.3.1	Adesão de bactérias e viabilidade celular	88
4.3.2	Adesão de proteína	92
4.3.3	Análise estatística de correlação	93
4.4	BIOINCRUSTAÇÃO DINÂMICA	96
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
5	CONCLUSÃO	103
6	RECOMENDAÇÕES	105

REFERÊNCIAS.....	107
APÊNDICES	118

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de água doce para atividades humanas, as quais incluem o consumo direto, a pecuária, a irrigação, e as atividades industriais, estão colocando uma gradativa pressão em fontes convencionais de água (SHANNON et al., 2008; WARSINGER et al., 2018).

O Brasil, apesar de possuir a maior disponibilidade de água doce do mundo (12%), também vem sofrendo com escassez hídricas em certas regiões em razão da disponibilidade hídrica não ser homogênea espacial e temporalmente no território. O crescimento das demandas hídricas no país, sobretudo do agronegócio e da crescente população, contribui para aumento do estresse hídrico (ANA, 2019). A alta vulnerabilidade decorrente de um balanço hídrico desfavorável, associada a baixos investimentos em infraestrutura hídrica, principalmente dos sistemas de produção de água, e com períodos de precipitações abaixo da média, estão conduzindo a períodos escassez hídrica cada vez mais frequentes, como verificado em diversas regiões do país nos últimos anos, inclusive no estado de Santa Catarina.

À medida que as preocupações sobre a sustentabilidade do suprimento de água crescem, há um aumento no interesse de produzir água potável de fontes alternativas como água do mar, água salobra (subterrânea e superficial) e efluentes domésticos. Essas fontes alternativas geralmente são caracterizadas pela elevada concentração de sais, as quais resultam na necessidade do uso de processos de dessalinização para torná-las próprias para o uso.

Atualmente, a tecnologia mais utilizada para dessalinização é a osmose reversa (ou osmose inversa) devido à elevada eficiência energética e desempenho bem estabelecido em comparação com métodos térmicos (GOH et al., 2019; WANG et al., 2018b). Apesar de no momento atual a osmose reversa dominar o mercado de dessalinização em diversas aplicações (QASIM et al., 2019), ainda é um processo de elevado custo de implantação e operação. Assim, o desenvolvimento de novas técnicas de fabricação que possam diminuir os custos das operações da osmose reversa podem tornar a dessalinização mais acessível para uma escala de aplicações mais ampla (WENTEN; KHOIRUDDIN, 2016).

Dentre os fatores que contribuem para elevar o custo operacional da osmose reversa, destaca-se a bioincrustação (FLEMMING, 2020), que consiste na adesão e proliferação de microrganismos na superfície da membrana, onde se desenvolvem como uma comunidade heterogênea em uma matriz feita de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) (GOH et al., 2019; YU et al., 2018). A bioincrustação acarreta na queda de pressão através da membrana,

resultando na necessidade de aumentar a pressão aplicada de modo a manter um constante fluxo de permeado (YU et al., 2018), e também afeta a qualidade do permeado por meio do acúmulo de íons na superfície da membrana, que é conhecido com polarização de concentração por aumento de biofilme (HERZBERG; ELIMELECH, 2007; LI et al., 2016a). Além das complicações com a estrutura e eficiência da membrana, outros aspectos operacionais como a necessidade de pré-tratamento específico, o excesso de químicos utilizados de forma preventiva e o tempo de inatividade durante as limpezas, contribuem para o elevado custo do processo (FLEMMING, 2020; ZHAO et al., 2020). Esforços significativos têm sido feitos para reduzir a bioincrustação em sistemas de osmose reversa, como a melhoria do pré-tratamento (ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019), otimização de condições operacionais (SAEKI et al., 2016) e modificação das propriedades da superfície das membranas (GOH et al., 2019).

Os métodos de modificação de superfície são principalmente baseados na incorporação de materiais hidrofílicos na matriz polimérica da poliamida (BAEK et al., 2017; WANG et al., 2018a) ou no recobrimento de nanomateriais biocidas na superfície da membrana (PERREAULT; TOUSLEY; ELIMELECH, 2013). Apenas recentemente o uso de uma intercamada como base para modificação da formação de poliamida vem ganhado destaque devido aos promissores resultados de permeabilidade e rejeição de sais, e por diminuir a exposição de nanopartículas na superfície da membrana, as quais podem ser lixiviadas (SHARABATI et al., 2019). Algumas estratégias anteriormente testadas para controlar a formação do filme fino de poliamida incluem o uso de nanotubos de carbono (AL AANI et al., 2018; WANG et al., 2018b; WU et al., 2016), nanopartículas de prata (YANG et al., 2019) e nanocristais de celulose (WANG et al., 2017). Apesar dessas estratégias reportarem mudanças no filme fino de poliamida pela intercamada associadas à propensão à bioincrustação como a hidrofilicidade (AL AANI et al., 2018), a morfologia (LIANG et al., 2020; WANG et al., 2018b) e a rugosidade (ZHU et al., 2016b), pouco se sabe sobre como a presença de uma intercamada pode afetar na propensão à incrustação das membranas.

De maneira a preencher a lacuna a concernente a estudos que investiguem a potencial dessa configuração de membrana para o controle da incrustação, este estudo foi desenvolvido visando investigar o efeito de uma intercamada de nanopartículas de alumínio (NP-Al) entre o suporte de polissulfona e o filme fino de poliamida nas propriedades relacionadas à incrustação da superfície da membrana de osmose reversa. A NP-Al foi selecionada para a formação da

intercamada devido à sua hidrofiliçidade, a qual é desejada para uma intercamada, e devido ao baixo custo do sal precursor para sua formação *in situ*.

Ainda, apesar de recobrimentos de superfície de membranas estarem sendo utilizados como estratégia para incorporar propriedades nas membranas de osmose reversa e melhorar suas propriedades anti-incrustantes, os recobrimentos podem ser lixiviados ou degradar com o tempo. Já a estratégia de modificação da membrana utilizando uma intercamada modifica as propriedades da superfície sem estar exposta na superfície, podendo resultar na resistência da incrustação por períodos mais longos e minimizar os impactos da incrustação em membranas de dessalinização.

Os resultados obtidos poderão contribuir para o desenvolvimento de novas estratégias de controle de incrustação em membranas de osmose reversa tornando o processo mais viável e aumentando a possibilidade de utilização de fontes alternativas de água para o uso e para a diminuição do estresse hídrico de águas superficiais.

Observando este cenário, estudos do grupo de pesquisa do Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) vêm sendo realizados sobre o desenvolvimento de membranas de nanofiltração e osmose reversa objetivando a redução do potencial tóxico da lixiviação dos nanomateriais utilizados na modificação das membranas (COSTA PUERARI et al., 2020; GONÇALVES, 2018; OLIVEIRA, 2016). O projeto contou com a colaboração da *School of Sustainable Engineering and the Built Environment* da *Arizona State University*, onde foi realizado o Doutorado Sanduíche (PROJ-CAPESPRINT 1035958P) sob a orientação do Prof. Dr. François Perreault que desenvolve estudos relacionados a melhoria da resistência à bioincrustações de membranas de filtração.

1.1 HIPÓTESES

- *Primeira hipótese*: A incorporação de uma intercamada hidrofílica de nanopartículas de alumínio provoca modificações no processo de formação da poliamida devido à melhor distribuição e retenção de *m*-fenilenodiamina (MPD), um dos monômeros formadores da poliamida;
- *Segunda hipótese*: O filme fino de poliamida formado sobre a intercamada de nanopartículas de alumínio possui menor adesão dos incrustantes testados (bactéria *Pseudomona aeruginosa* e proteína albumina de soro bovino - BSA), devido ao aumento da hidrofiliçidade da superfície, formando uma barreira de água entre a superfície da membrana e os incrustantes;

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da intercamada de NP-Al na formação da camada de filme fino de poliamida e o seu potencial de prevenir a bioincrustação e incrustação orgânica em membranas de osmose reversa.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Preparar as membranas de osmose reversa controle e modificadas com intercamada de NP-Al em três concentrações diferentes;

- Avaliar as possíveis mudanças químicas e morfológicas das membranas modificadas com NP-Al usando distintas técnicas de caracterização;

- Avaliar a eficiência das membranas quanto às propriedades de transporte como permeabilidade e rejeição de NaCl em sistema de filtração direta;

- Analisar as propriedades adesivas estáticas e dinâmicas da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) e albumina de soro bovino (BSA).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CRISE HÍDRICA NO BRASIL

Prover o acesso a água potável é um dos maiores desafios de saúde pública e ambiental enfrentados pela humanidade no século 21. Apesar do elevado volume de água do nosso planeta de 1,389 bilhão de km³, o que corresponde à 218 bilhões de litros por pessoa, a água não está disponível para toda a população. Ainda, estima-se que em 2050 a população aumentará de 7,7 bilhões para 9,4-10,2 bilhões de pessoas e que 57% da população estará vivendo em áreas de escassez hídrica pelo menos um mês por ano de uma, ou seja, mais de 5 bilhões de pessoas estarão sofrendo as consequências da falta de água (UNESCO, 2018).

Diversos motivos estão relacionados com a demanda crescente por água e a preocupação crescente com a crise hídrica. De toda a água do planeta apenas 0,006% é de fácil retirada para uso, como rios e lagos. O Brasil é um dos países que possuem a maior disponibilidade de água doce do mundo, entretanto os recursos hídricos não estão bem distribuídos no território. Cerca de 80% da quantidade de água concentrada na região Norte, no qual vivem 5% da população, e em regiões litorâneas dispõem de menos de 3% de água doce e a concentram 45% da população, acarretando pressão sobre os sistemas produtores de água para o abastecimento da população concentrada em grandes centros (ANA, 2019).

A demanda/disponibilidade de água no Brasil não é só preocupante na região semiárida nordestina, os estados de Minas Gerais, Goiás e Rio Grande do Sul, e as cidades de São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte demandam água pelo uso na irrigação e para abastecimento dos grandes centros (ANA, 2019). Nos últimos anos, o estado de Santa Catarina também tem sofrido com a crise hídrica decorrente de longos e frequentes períodos de estiagem. A precipitação abaixo da média tem fragilizado os sistemas de abastecimento com a diminuição os níveis dos reservatórios, principalmente nos municípios de Florianópolis e Criciúma.

Ainda, dados da evolução da vazão retirada de água no Brasil, mostram um aumento de aproximadamente 300% de 1970 até 2019 e com projeções de chegar a 400% em 2030 (ANA, 2019). O aumento progressivo das demandas hídricas para suprimento a diversos usos da água, principalmente devido ao crescimento populacional, ao aumento de consumo médio por habitante e o elevado consumo de água para irrigação (49,8%), juntamente com as grandes aglomerações urbanas, o uso e a ocupação do solo desordenados, a deficiência em investimentos em infraestrutura hídrica, incluindo manutenção e operação, e o lançamento de esgoto doméstico e efluentes sem tratamento adequado, associados a períodos de escassez de

chuvas, resultam em crises hídricas como as que afetaram o Brasil sobretudo entre os anos de 2012 e 2017 (ANA, 2019).

Diversas regiões que enfrentam a crise hídrica podem encontrar soluções em planos de gestão, como a gestão dos recursos hídricos, incentivos à diminuição do consumo e ao reúso, realizar manutenção de redes de abastecimento, armazenamento de água de chuva e tratamento de efluentes. Todavia, em regiões onde a disponibilidade de água é muito baixa, a produção de água de fontes alternativas de água pode ser a única opção.

2.2 DESSALINIZAÇÃO DE FONTES ALTERNATIVAS DE ÁGUA

O uso de fontes alternativas de água tem aumentado em diversos países, se tornando pauta de relatórios das Ações Unidas (UNITED NATIONS, 2020). Estas fontes não-tradicionais incluem água do mar, esgoto doméstico e água salobra subterrânea e, geralmente estão disponíveis ou até abundantes em regiões com falta de fontes tradicionais de água doce. Países como Qatar, Israel e Emirados Árabes Unidos são exemplos de regiões com baixa disponibilidade de água doce, e onde a produção de água é feita por sistemas de dessalinização de água do mar.

A dessalinização é um processo físico-químico de remoção de sais da água, tornando-a própria para consumo e para diversos usos industriais. Ao longo dos anos, a tecnologia de dessalinização vem sendo aprimorada e reconhecida como uma contribuição essencial para reduzir o estresse hídrico de diversas regiões, por meio da produção de água doce a partir de água do mar, água subterrânea salobra, água de drenagem e polimento de águas residuais (GOH et al., 2016).

Atualmente, a tecnologia mais utilizada para dessalinização é a osmose reversa devido à elevada eficiência energética e desempenho bem estabelecido em comparação com métodos termais (GOH et al., 2019; WANG et al., 2018b). Apesar de no momento atual a osmose reversa dominar o mercado de dessalinização em diversas aplicações (QASIM et al., 2019), ainda é um processo de elevado custo de implantação e operação. A baixa qualidade de fonte alternativas devido à elevada quantidade de impurezas, sistemas de dessalinização por osmose reversa são mais susceptíveis à incrustação em comparação com as tradicionais fontes de água doce, como rios, lagos e aquíferos, os quais possuem níveis mais baixos de sólidos totais dissolvidos, bactérias e matéria orgânica. Ainda, a presença de íons de cálcio, um constituinte inorgânico muito comum nessas fontes alternativas, pode facilitar o desenvolvimento de biofilmes (LEE; ELIMELECH, 2006).

Dependendo da concentração de sais, as águas podem ser classificadas como água doce (salinidade menor que 0,5‰), água salobra (salinidade de 0,5 a 30‰) e água salina (salinidade acima de 30‰) (CONAMA, 2005). Um sistema de osmose reversa para dessalinização de água salobra é bem mais simples e barato que um processo de dessalinização da água do mar devido a aplicação de menor pressão para superar a pressão osmótica, o que reflete no menor custo energético. Águas salobras são encontradas em ambientes diversos como água subterrânea, alguns rios, lagos e estuários. Águas subterrâneas podem ser salobras dependendo das rochas e solos que liberam íons para a água. Rio e lagos podem adquirir salinidade pela ação humana como lançamento de efluentes doméstico e industrial, águas de drenagem de sistemas de irrigação e escoamento superficial de áreas agrícolas, principalmente em regiões áridas e semiáridas, onde a evapotranspiração excessiva causa o acúmulo de sais (ANA, 2019).

A necessidade do uso de fontes alternativas não é exclusiva de países com extrema escassez hídrica. O Brasil, detentor da maior disponibilidade de água doce do mundo, faz uso de fontes alternativas para abastecimento, como no semiárido nordestino, onde os baixos índices de precipitação, a irregularidade do seu regime, temperaturas elevadas durante todo o ano, a baixa capacidade de armazenamento de água no solo, entre outros fatores, contribui para os reduzidos valores de disponibilidade hídrica. Para atender essa demanda, em 2003 foi criado Programa Água Doce do Governo Federal visa estabelecer uma política pública permanente de acesso à água de qualidade para o consumo humano, produzindo água doce a partir de poços de água salobra pelo processo de dessalinização por osmose reversa para atender pequenas comunidades que não tem acesso à água. Até o presente momento, 540 sistemas foram instalados atendendo 216.000 pessoas e a meta é a instalação de 1.200 sistemas com um total de 480 mil pessoas atendidas (BRASIL, 2012).

Outro exemplo é o projeto de construção da maior usina de dessalinização do Brasil na região metropolitana de Fortaleza. Esse projeto da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE) em regime de Parceria Público-Privada tem como objetivo produzir água doce pela dessalinização por osmose reversa da água do mar e diversificar a matriz hídrica para diminuir a dependência das chuvas para o abastecimento da capital (CAGECE, 2020).

Vale também considerar que setores industriais e agropecuários há um bom tempo tem produzido água por fonte não alternativas como água subterrâneas e o reúso de água de irrigação e efluentes, utilizando sistemas de OR.

2.3 MEMBRANAS DE FILTRAÇÃO

2.3.1 Conceito e histórico

A osmose é um processo caracterizado pelo equilíbrio espontâneo de duas soluções salinas pelo transporte de solvente da solução com menor pressão osmótica (menos concentrada) para uma solução com maior pressão osmótica (mais concentrada) através de uma membrana semipermeável, afim de atingirem a mesma concentração no equilíbrio químico (SATYANARAYANA, 2017). Em uma membrana de osmose reversa é necessária a aplicação de uma pressão contrária que exceda a pressão osmótica para que ocorra a passagem do solvente para a solução menos concentrada (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Membranas de filtração podem ser definidas como barreiras semipermeáveis que permitem a passagem de certos componentes e restringe parcial ou totalmente o transporte de outros. Membranas de filtração de osmose reversa, por exemplo, têm elevada eficiência na retenção de sais divalentes e monovalentes enquanto permite a passagem da água (CHAUDHURI; JOGDAND, 2017).

O processo de separação por membranas é estudado há centenas de anos. Porém, apenas em 1930 alguns processos de separação por membranas passaram a serem utilizados em pequena escala. Entretanto, devido às elevadas espessuras das membranas disponíveis os fluxos de permeado eram baixos não sendo aplicáveis em escala industrial. O desenvolvimento de pesquisas nesta área teve início apenas no final da década de 1950 quando os Estados Unidos passaram a investir em projetos de pesquisa voltados para a dessalinização de águas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Este projeto resultou em duas descobertas importantes: 1) Reid e Breton foram capazes de demonstrar que filmes de acetato de celulose poderiam remover sais da água (REID; BRETON, 1959) e 2) Loeb e Sourirajan deram continuidade aos estudos e criaram a primeira membrana de acetato de celulose de estrutura transversal assimétrica com alta rejeição de sais e fluxo elevado (LOEB; SOURIRAJAN, 1963).

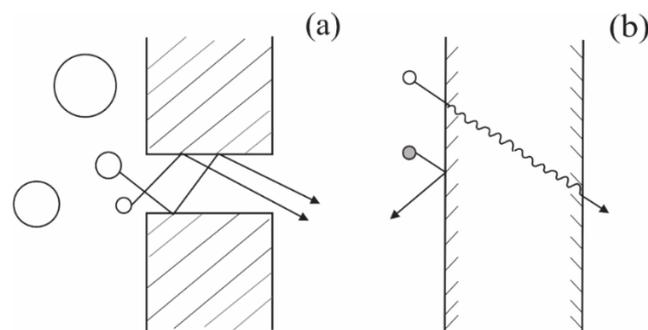
A partir de 1960 significativos avanços foram obtidos mudando o status da tecnologia de membranas. Baseados na técnica original Loeb–Sourirajan, a tecnologia de preparação de membranas foi se aprimorando e tornando mais competitiva em relação aos processos de separação tradicionais pela melhoria da seletividade e aumento do fluxo de permeado (GLATER, 1999). Atualmente, as membranas vêm ganhando um importante espaço em

diversos setores como indústrias químicas, alimentícias, produção de água potável, tratamento de água para fins industriais e tratamento e polimento de efluentes.

2.3.2 Processo de separação por membranas

O processo de separação por membranas pode ser entendido como uma filtração onde se utiliza uma membrana como uma barreira que controla a permeação de espécies químicas. Dois modelos podem descrever o mecanismo de permeação das moléculas na membrana, os quais estão ilustrados na Figura 1. Um deles é o escoamento pelo poro (Figura 1a), no qual a alimentação é transportada entre poros pequenos formando um fluxo convectivo conduzidos por pressão, e assim, alguns componentes da solução ficam retidos em razão de suas dimensões possuírem tamanho maior que o tamanho dos poros da membrana. O outro modelo é do transporte difusivo (Figura 1b), no qual ocorrem as etapas de sorção e difusão através do material que constitui a membrana. Este transporte ocorre devido às diferenças de solubilidade e mobilidade dos compostos no material da membrana (BAKER, 2004).

Figura 1. Desenho ilustrativo dos mecanismos de permeação das moléculas através das membranas. (a) Passagem pelo poro e (b) difusão pela membrana.



Fonte: Adaptado de Baker (2004).

Os processos de separação por membranas podem ser divididos de acordo com a capacidade de rejeição de compostos de acordo com sua porosidade. A microfiltração utiliza membranas que possuem poros maiores que 50 nm, a ultrafiltração usa membranas com poros entre 2 e 50 nm, tendo como mecanismo de separação a exclusão por tamanho. Já nas membranas de nanofiltração e osmose reversa a passagem pela membrana ocorre por difusão, sendo que membranas de nanofiltração são porosas (<2 nm) e de osmose reversa são densas (METCALF; EDDY, 2003). Em função das capacidades de separação as membranas são aplicadas para diferentes funcionalidades. Na área de tratamento de água e efluentes, as membranas microfiltração e ultrafiltração são aplicadas para tratamento de esgoto doméstico,

enquanto que as membranas de nanofiltração e osmose reversa têm sido utilizadas como polimento para remoção de micropoluentes (RAKHSHAN; PAKIZEH, 2015) e na dessalinização (AANI et al., 2018). Na Figura 2 estão apresentados exemplos de compostos removidos por cada processo de separação por membranas. A eficiência de uma membrana é medida pela seletividade, que determina a capacidade de rejeição de uma espécie foco, e pela permeabilidade, que representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana e pressão aplicada.

Figura 2. Características de retenção e pressão aplicada de cada processo de separação por membranas.

Escala (µm)	0,0001	0,001	0,01	0,1	1	10
MWCO (Da)		200	20.000	500.000		
Componentes	Átomos livres	Monômeros orgânicos pequenos Açúcares Pesticidas Herbicidas	Colóides Proteína albumina		Bactérias	
			Vírus		Cryptosporidium	
		Sais dissolvidos	Endotoxinas			Glóbulos vermelhos
Processo de Separação	Osmose Reversa	Nanofiltração	Ultrafiltração	Microfiltração	Filtração em profundidade (> 1 mm)	
Pressão (bar)	15 - 80	5 - 25	1 - 7	0,5 - 2		

Fonte: Adaptado de Judd e Jefferson (2003) e Habert, Borges e Nobrega (2006).

Os sistemas de filtração podem ser concebidos em duas configurações distintas e que podem influenciar na formação da incrustação, a filtração direta (*dead-end*) e a filtração tangencial (*cross-flow*). No modo filtração direta, uma corrente de alimentação entra no módulo de membrana e flui verticalmente pela superfície da membrana e há apenas uma corrente de saída. Já no modo tangencial a corrente de alimentação entra tangencialmente à superfície da membrana e gera duas correntes de saída do sistema, o concentrado, que consiste na corrente de água com os sais rejeitados pela membrana (*brine*), e outra é a corrente de permeado (CUI; MURALIDHARA, 2010).

Os módulos comerciais podem ser compostos de membranas planas, tubulares, de fibra oca e em espiral. As membranas em espiral são as mais utilizadas para aplicação de OR, nas quais a corrente de alimentação é tangencial e há dois canais de saída, um do permeado e outro do concentrado.

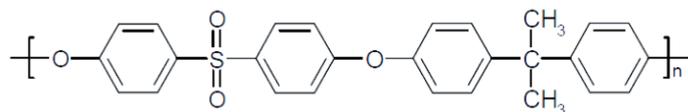
2.3.3 Estrutura de membranas de osmose reversa

As membranas de osmose reversa mais utilizadas para dessalinização são as membranas compósitas de filme fino de poliamida (TFC-PA) (LAI et al., 2018). Membranas compósitas são compostas de materiais poliméricos diferentes, geralmente um suporte poroso com estrutura longitudinal assimétrica de espessura entre 50-150 μm feito de polissulfona, e uma camada densa e ultrafina ($< 1 \mu\text{m}$) de poliamida (MISDAN; ISMAIL; HILAL, 2016). A TFC-PA combina alta seletividade de uma membrana densa e a alta permeabilidade de uma camada fina (BAKER, 2004; MULDER, 1997).

A estrutura da polissulfona (Figura 3) contém grupos sulfona fixando anéis fenólicos na cadeia. Os anéis fenólicos ligados ao grupo sulfônico fornecem rigidez à cadeia polimérica, enquanto que os átomos de oxigênio entre os anéis fenólicos (ligação éter) proporcionam flexibilidade e resistência, além de fornecerem estabilidade à oxidação. Ainda, apresentam elevada estabilidade térmica e hidrolítica e boa resistência à ácidos, bases, soluções salinas, óleos e graxas (COTTER, 1995).

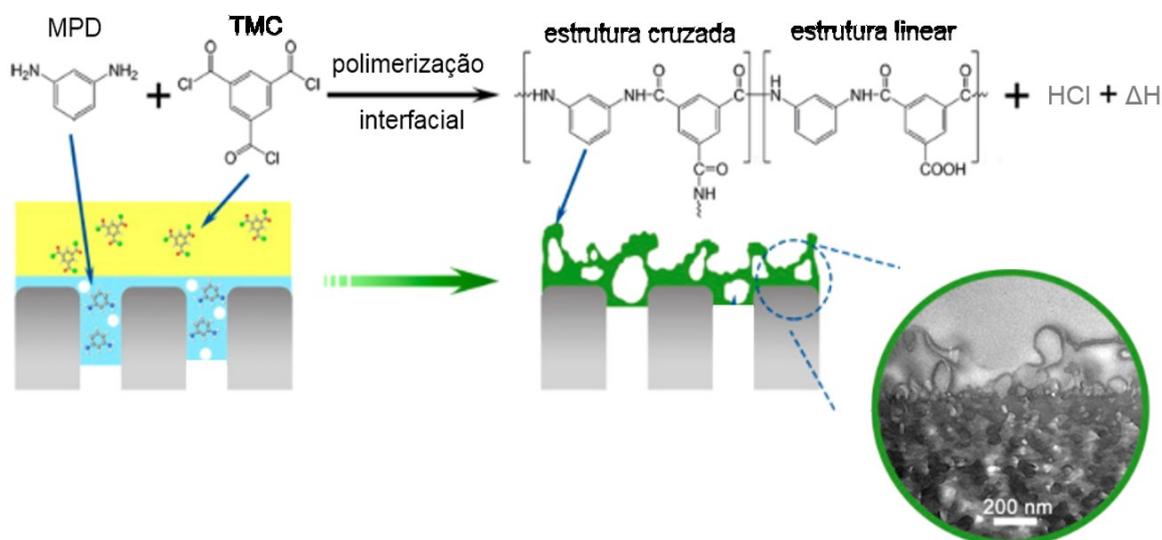
O suporte de polissulfona é formado pelo processo de inversão de fases via precipitação por imersão. Este método consiste na imersão de uma solução polimérica (polímero + solvente) em um banho de coagulação de não-solvente (geralmente água). Devido à miscibilidade entre solvente e não-solvente, o solvente passa da solução polimérica para a água rapidamente, promovendo a separação de fases entre solvente e polímero e formando uma estrutura porosa assimétrica. O método de inversão de fases possui algumas vantagens na produção de membranas como permitir a otimização do tamanho dos poros, a distribuição uniforme dos poros pela superfície, uma seção transversal assimétrica (para reduzir a resistência do fluxo nos poros) e uma superfície lisa (para possibilitar a aplicação de camadas finas) (PAUL; JONS, 2016).

Figura 3. Estrutura química da unidade repetitiva da polissulfona.



A camada seletiva de TFC-PA é formada sobre o suporte pelo processo de polimerização interfacial, no qual um monômero com grupo funcional amina, *m*-fenilenodiamina (MPD), em solução aquosa entra em contato com o suporte de polissulfona, a qual é impregnada na superfície e poros, para posterior reação com tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TMC) em solvente orgânico, conforme Figura 4. Em virtude do TMC não ser solúvel em água, os monômeros de diamina difundem-se na interface água/solvente orgânico e reagem com TMC para formar o filme de poliamida (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016). A poliamida é formada na interface água/solvente orgânico no menisco da solução aquosa de diamina dentro dos poros e na superfície da polissulfona, o qual tem influência da estrutura química e física da poliamida (JIANG et al., 2019).

Figura 4. Processo de polimerização interfacial pela reação entre MPD e TMC sobre um suporte poroso para a formação da poliamida.



Fonte: Adaptado de Ma et al. (2018).

A reação de polimerização de poliamida pode formar estruturas cruzadas e lineares. A proporção entre estruturas cruzadas e lineares determinam o grau de reticulação da PA. Quando maior a reticulação, maior é o número de ligações cruzadas e menor é a mobilidade da cadeia,

podendo aumentar a rejeição de sais e diminuir a o fluxo de permeado (GHOSH et al., 2008). O grau de reticulação geralmente pode ser determinado pela razão entre $N-C=O$, proveniente da reação do cloreto de acila do TMC com MPD, e o grupo $O-C=O$ da hidrólise de grupos cloreto de acila que não reagiram com MPD, obtidos pela quantificação dos grupos funcionais por espectroscopia de fotoelétrons de raio-X. Assim, quanto maior a razão $N-C=O/O-C=O$ mais reticulada é a estrutura da PA.

Diferentes concentrações dos monômeros, tipo de solvente, tempo de reação, aditivos e processo posterior tratamento térmico afetam a estrutura morfológica e no grau de reticulação da poliamida (LALIA et al., 2013). Ainda, as propriedades do suporte como a porosidade e rugosidade, podem influenciar na polimerização interfacial (PAUL; JONS, 2016).

Apesar do filme fino de poliamida possuir boa tolerância ao pH, elevada estabilidade térmica e propriedade mecânica (LALIA et al., 2013), possui a desvantagem de ser suscetível à degradação pelo cloro em função das ligações amidas (BAKER, 2004). Além disso, devido à sua elevada rugosidade, hidrofiliabilidade e abundância de grupos funcionais de carboxila, a camada ativa de poliamida possui elevada propensão à incrustação (CONTRERAS et al., 2011; MADDAH; CHOGLE, 2017; MO et al., 2012).

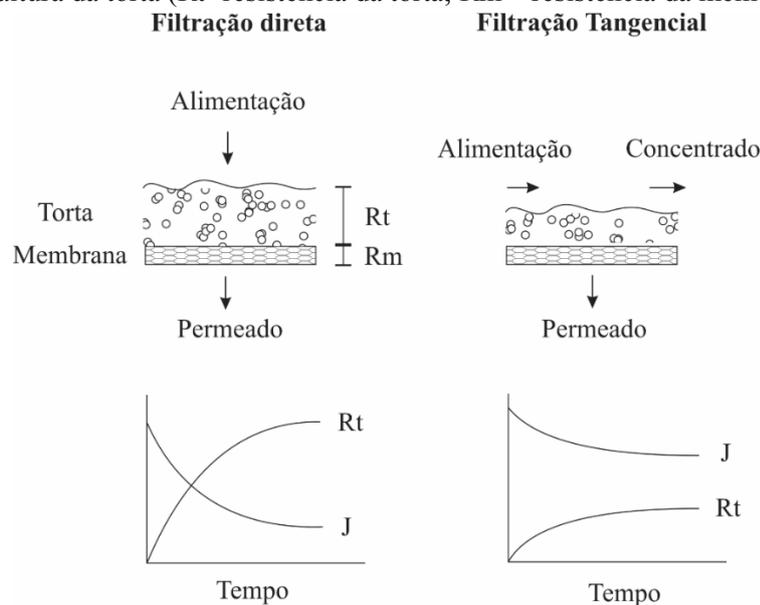
2.4 INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS

A incrustação consiste na deposição de compostos retidos pela membrana em sua superfície e poros. Esta é causada pela interação entre a superfície da membrana e os compostos causadores da incrustação que incluem substâncias inorgânicas, orgânicas e biológicas em diversas formas. Além de aderir à superfície da membrana, esses compostos podem degradar quimicamente o material da membrana (RANA; MATSUURA, 2010). Segundo Habert, Borges e Nobrega (2006) os principais fenômenos que contribuem para a incrustação são:

- *Adsorção das moléculas de soluto na membrana:* pode ocorrer na superfície ou/e no interior de seus poros devido a interações físico-químicas com o material da membrana;
- *Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão:* consiste no bloqueio dos poros por ação mecânica, que pode ocorrer tanto na superfície como no interior da membrana.
- *Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana:* a chamada torta. No caso de soluções de macromoléculas, pode ocorrer a gelificação da solução e em solutos de baixa massa molar, podem atingir o limite de solubilidade de precipitar na superfície da membrana, ambos os casos quando em concentrações elevadas de soluto.

No caso do processo de filtração direta, a resistência aumenta de acordo com a espessura da torta formada na membrana. O modo de filtração direta é aplicado quando a alimentação é relativamente clarificada, como é caso de pesquisas laboratoriais que tem objetivo de avaliar a remoção de uma espécie específica. Para o processo tangencial, a deposição é menor, pois as forças adesivas que ligam a torta à membrana são equilibradas por forças de limpeza do fluido que passa sobre a membrana diminuindo a altura das tortas e assim mantendo o fluxo. Os diagramas esquemáticos dos modos direto e tangencial e seus efeitos no fluxo de permeado e na altura e resistência da torta, são mostrados na Figura 5.

Figura 5. Diagramas esquemáticos dos modos de filtração direta e tangencial e seus efeitos no fluxo do permeado (J) e na altura da torta (R_t - resistência da torta; R_m – resistência da membrana).



Fonte: Adaptado de Cui e Muralidhara (2010).

A incrustação pode ser classificada em incrustação orgânica, coloidal, inorgânica e biológica (bioincrustação) (MOHAMMAD et al., 2015). Estes tipos de incrustações podem ocorrer de maneira simultânea e podem ser minimizados com limpeza periódica e uso de químicos como hipoclorito de sódio. Entretanto, os produtos químicos podem degradar a membrana e diminuir seu tempo de vida (RANA; MATSUURA, 2010).

Embora os desempenhos dos processos com membrana tenham sido melhores ou pelo menos competitivos aos processos convencionais, a incrustação de membranas ainda é um

grande obstáculo para aplicações. A incrustação limita a competitividade da operação da membrana em função do declínio do fluxo (queda na produtividade), o aumento dos custos devido à crescente demanda de energia, manutenção, produtos químicos e frequência para limpeza, degradação e reposição dos elementos de membrana. A fim de fazer um controle eficaz da incrustação, devem ser conhecidos os fatores que contribuem para o fenômeno, o mecanismo e o tipo de incrustação (MOHAMMAD et al., 2015). Assim, a melhoria da propriedade anti-incrustante tem sido objeto de muitos estudos acadêmicos e esforços de pesquisa e desenvolvimento industrial (YIN; DENG, 2015).

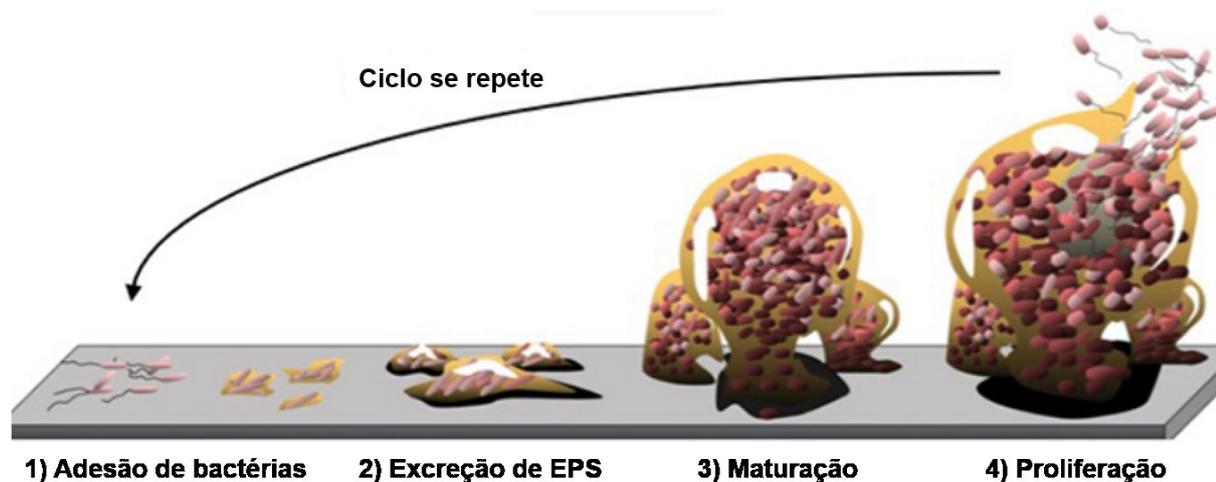
2.4.1 Bioincrustação

Um dos maiores fatores que contribuem para o elevado custo operacional da osmose reversa é a bioincrustação (FLEMMING, 2020). A bioincrustação consiste na adesão e proliferação de microrganismos na superfície da membrana, onde se desenvolvem como uma comunidade heterogênea em uma matriz feita de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) (GOH et al., 2019; YU et al., 2018). A bioincrustação aumenta a queda de pressão através da membrana, resultando na necessidade de aumentar a pressão aplicada de modo a manter um constante fluxo de permeado (YU et al., 2018). A bioincrustação também afeta a qualidade do permeado por meio do acúmulo de íons na superfície da membrana, conhecido com polarização de concentração por aumento de biofilme (HERZBERG; ELIMELECH, 2007; LI et al., 2016a).

Além das complicações com a estrutura e eficiência da membrana, outros aspectos operacionais como a necessidade de pré-tratamento específico, o excesso de químicos utilizados de forma preventiva e o tempo de inatividade durante as limpezas, contribuem para o elevado custo do processo (FLEMMING, 2020; ZHAO et al., 2020).

A formação do biofilme contempla diferentes etapas, a qual inclui a (i) adesão de bactéria; (ii) excreção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS); (iii) maturação do biofilme ; e (iv) proliferação (Figura 6) (GOH et al., 2019). A formação do biofilme se inicia quando uma bactéria se adere na superfície da membrana. Ao se replicarem, as bactérias liberam EPS que são polissacarídeos e proteínas que formam a estrutura do biofilme e compreendem entre 50-90% do volume do biofilme, sendo o principal responsável pelo declínio do fluxo de permeado (FLEMMING, 2020; KOCHKODAN; HILAL, 2015).

Figura 6. Etapas de formação do biofilme.



Fonte: Adaptado de Goh et al. (2019).

As células bacterianas na membrana agem como uma camada diferenciada de bioincrustação, impedindo a retrodifusão de sais da superfície da membrana e elevando a pressão osmótica próximo à superfície. Por outro lado, as EPS aumentam a resistência hidráulica do biofilme para a passagem de fluxo de permeado. O aumento tanto da pressão osmótica transmembrana, quanto da resistência hidráulica do biofilme são responsáveis pelo decaimento do fluxo de permeado (HERZBERG; ELIMELECH, 2008)

Os principais fatores relacionados com a formação do biofilme são: as características dos microrganismos, o tipo da membrana, o pré-tratamento e o conteúdo do afluente, a temperatura e o fluxo da membrana (SÁNCHEZ, 2018). Biofilmes são compostos por complexas comunidades microbiológicas (SÁNCHEZ, 2018), porém, em termos de pesquisa, a formação de biofilme em uma membrana é avaliada utilizando uma bactéria modelo, geralmente utiliza-se a espécie *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*).

P. aeruginosa é um bacilo aeróbio gram-negativo pertencente à família Pseudomonadaceae, membro da classe Gammaproteobacteria. Devido à sua habilidade de sobrevivência a quantidades mínimas de nutrientes e a tolerância a diversas condições físicas, a *P. aeruginosa* é um organismo encontrado em ambientes diversos, tanto em ambientes naturais como água do mar, águas superficiais, subterrânea e solos (DE GIGLIO et al., 2016; NONAKA et al., 2010), como a ambientes hospitalares, sendo responsável por 10-20% de infecções hospitalares (FAZZELI et al., 2012). Em todos esses ambientes, a *P. aeruginosa* se

multiplica em populações envoltas por uma matriz de EPS, sendo classificada como uma bactéria formadora de biofilme (SKARIYACHAN et al., 2018).

Enquanto que um número de gêneros de bactérias, incluindo *Pseudomonas*, *Staphylococcus*, and *Bacillus*, são capazes de liberar EPS e formar biofilmes, diversos outros microrganismos que não liberam EPS podem povoar o biofilme após estar bem estabelecido. Assim, biofilmes podem apresentar uma diversa comunidade bacteriana ao longo da sua maturação, podendo levar a complexas interações entre microrganismos, como transferência horizontal de genes (CHIMILESKI et al., 2014).

No Brasil, estudos como o de Tolentino et al. (2019) e Maran et al. (2016) reportam a presença de *P. aeruginosa* em águas subterrâneas. A qualidade do solo e as ações antropológicas durante e após a abertura do poço são apontadas como as principais fontes de contaminação.

Portanto, por ser um microrganismo presente em diversos ambientes, ser capaz de liberar EPS e formar biofilme, e por diversos estudos terem confirmado a presença de *Pseudomonas* em membranas de OR, as bactérias *P. aeruginosas* têm sido utilizadas como microrganismo modelo na formação de biofilme em membranas de osmose reversa (SÁNCHEZ, 2018).

2.4.2 Incrustação orgânica

As fontes alternativas de água incluem principalmente água do mar, água subterrânea e efluente doméstico com tratamento secundário. A incrustação orgânica em membranas de osmose reversa pode ser formada pela presença de matéria orgânica natural (NOM) ou matéria orgânica de efluentes remanescentes do efluente secundário (EfOM).

A NOM está presente em todas as fontes de águas naturais e é constituída principalmente substâncias húmicas, polissacarídeos, proteínas e lipídios (WANG et al., 2019). Já a EfOM está presente em efluentes tratados, quase exclusivamente por processo de lodo ativado e são compostos de macromoléculas dissolvidas de alto e baixa massa molecular, as quais incluem aminoácidos, açúcares, polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, ácidos húmicos e fúlvicos e componentes celulares. Sistemas de tratamento mais avançados incluem microfiltração ou ultrafiltração previamente à filtração por osmose reversa para remoção dos sólidos suspensos e coloidais, porém boa parte da EfOM não é retida e pode causar incrustação orgânica nas membranas de osmose reversa (ANG; ELIMELECH, 2007).

A incrustação orgânica possui propriedades físicas e químicas muito parecidas com as da bioincrustação, porém é um processo passivo que ocorre por forças de van der Waals, interações eletrostáticas entre incrustantes orgânicos e a superfície da membrana, assim como a interação entre as moléculas orgânicas (CHAMBERS et al., 2006). A interação entre as moléculas orgânicas dos incrustantes são importantes nas cinéticas de formação da incrustação pois uma boa interação pode formar uma torta que recobre totalmente a superfície da membrana rapidamente e a partir deste ponto, a continuação ocorre pela interação entre os incrustantes orgânicos (LEE; ELIMELECH, 2006).

Outros fatores, como a composição da água de alimentação podem impactar a formação da incrustação devido à interação entre incrustantes inorgânicos, orgânicos e biológicos. Enquanto que os incrustantes orgânicos criam uma camada condicionante para a adesão de microrganismo, a presença de um incrustante inorgânico, como o cálcio, por exemplo, age como uma ponte entre incrustante orgânico/incrustante orgânico, incrustante orgânico/incrustante biológico e incrustantes orgânico e biológico/superfície da membrana. (LEE; ELIMELECH, 2006).

Na maioria dos estudos de incrustação orgânica em escala de bancada é utilizada a albumina de soro bovino (BSA - derivado do termo em inglês de *bovine serum albumin*) para representar a proteína causadora da incrustação orgânica. A incrustação de BSA ocorre primeiramente pela deposição na superfície da membrana por interações BSA-superfície, seguido por interações BSA/BSA, o que causa o acúmulo de proteína e a formação da torta de proteína ao longo do tempo (ANG; ELIMELECH, 2007).

2.5 PROPRIEDADES ANTI-INCRUSTANTES DAS MEMBRANAS DE OR

O controle da adesão por bactérias e proteínas em membranas TFC-PA reportado por diversos estudos foi alcançado alterando as características da superfície que tornam a membrana suscetível à incrustação como a rugosidade, carga da superfície, hidrofobicidade, energia livre da superfície e a composição química (JIANG; LI; LADEWIG, 2017; ONG et al., 2016; RICE et al., 2018).

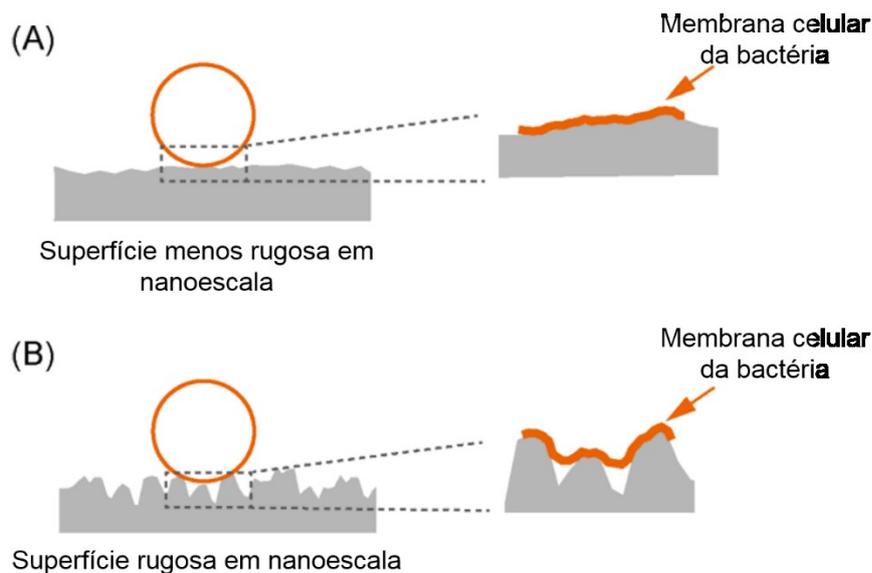
2.5.1 Rugosidade

Em superfícies com menor rugosidade é esperado que a formação de incrustação seja menor, pois pressupõe-se que é mais provável que os incrustantes fiquem retidos nas

topografias rugosas do que em superfícies mais lisas. Ou seja, a maior adesão é em função da maior área de contato (SAGLE et al., 2009). Entretanto, alguns estudos mostraram resultados controversos quanto o aumento da rugosidade afetar negativamente a formação da incrustação.

Dessa forma, recentemente estudos reportaram que quando as estruturas da superfície atingem escala nanométrica, a área superficial aumenta com o aumento da rugosidade. Porém, no caso de bactérias, a área efetiva de contato entre a superfície da membrana e a bactéria pode aumentar ou decrescer dependendo das características topográficas das nanoestruturas da superfície (ENCINAS et al., 2020; TANG et al., 2021; WU et al., 2018). Tendo em vista o aumento da rugosidade, densidade e altura de picos, e vales com larguras menores que as dimensões das células bacterianas, as bactérias ficam suspensas entre os vales em vez de confinadas e a área de contato irá diminuir como demonstrado na Figura 7 (WU et al., 2018). As membranas TFC-PA geralmente apresentam rugosidade em escala nanométrica com estrutura chamada de *ridge-and-valley* (traduzindo do inglês: picos-e-vales), a qual apresenta diversas variações em sua morfologia. Estes avanços no detalhamento das estruturas mostram a complexidade de interação entre diferentes formatos topográficos da superfície da poliamida com a superfície das bactérias.

Figura 7. Ilustração esquemática da adesão de bactéria em uma superfície pouco rugosa (A) e uma superfície rugosa (B), ambas em nanoescala. Destacando a área de contato entre as superfícies da membrana celular da bactéria e da superfície da membrana de filtração.



Fonte: Wu et al. (2018).

2.5.2 Carga da membrana

A carga da membrana exerce influência na adesão de incrustantes devido à possibilidade de repulsão e atração eletrostática entre moléculas carregadas e a superfície da membrana. Desse modo, a carga resultante do potencial zeta de uma membrana depende do pH do sistema e dos grupos funcionais presentes na superfície da membrana, uma vez que tais grupos podem se protonados ou desprotonados de acordo com o pH do meio (CHILDRESS; ELIMELECH, 2000).

Na formação de TFC-PA, quando monômeros diamina difundem-se na interface água/solvente orgânico, reagem com TMC para formar o filme de poliamida, que adere no suporte de polissulfona por interações físicas. Subsequentemente, a hidrólise de grupos de cloreto de acila formam grupos carboxila, os quais conferem carga negativa para a superfície da membrana (WERBER; OSUJI; ELIMELECH, 2016).

Diante disso, quando uma superfície e um incrustante possuem cargas similares, as forças de repulsão eletrostáticas entre membrana e incrustantes previnem a deposição na superfície da membrana e, portanto, reduzem a incrustação. Por exemplo, uma membrana com carga negativa pode apresentar efeito benéfico na redução da incrustação de BSA devido à sua carga negativa em pH neutro (KOCHKODAN; HILAL, 2015). O mesmo ocorre com a *P. aeruginosa*, que é uma bactéria gram-negativa (RZHEPISHEVSKA et al., 2013).

Tipicamente, a carga da superfície é caracterizada indiretamente pelo potencial zeta, o qual pode ser obtida utilizando métodos eletrocinéticos padrões como transmissão de potencial, eletroforese e eletro-osmose (QASIM et al., 2019).

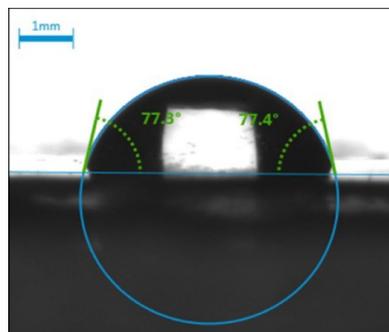
2.5.3 Hidrofilicidade e energia livre de superfície

De maneira geral, o aumento da hidrofilicidade (afinidade pela água) da superfície da membrana oferece melhor resistência à incrustação devido à maioria dos incrustantes como a proteína serem hidrofóbicos por natureza (RANA; MATSUURA, 2010). Membranas de osmose reversa são formadas pelos monômeros MPD aromático e TMC resultando em um filme fino de poliamida com ângulos de contato entre 50-60°, sendo mais hidrofóbica e propensa à formação de incrustação em comparação com membranas de filme fino de poliamida de nanofiltração, as quais possuem ângulo de contato de 30° (WERBER; OSUJI; ELIMELECH,

2016). Uma superfície hidrofílica pode formar uma camada de água, que pode prevenir a adsorção de deposição de incrustantes hidrofóbicos na superfície da membrana, e assim, reduzindo a incrustação (KANG; CAO, 2012). Deve ser levado em consideração que o aumento da hidrofilicidade pode ter efeito negativo na resistência à incrustação quando a maioria dos incrustantes são hidrofílicos.

A hidrofilicidade geralmente é determinada pelo ângulo de contato formado entre a gota de água e a superfície da membrana (WCA, sigla para o termo em inglês *water contact angle*) (Figura 8). Quanto menor o WCA maior a tendência de molhabilidade da membrana e maior é a hidrofilicidade.

Figura 8. Imagem ilustrativa de um exemplo de obtenção do WCA pela técnica da gota sésnil.



Fonte: Johnson, Oatley-Radcliffe e Hilal (2017)

A energia livre de superfície (SFE) é uma ótima ferramenta em termos de adesão de bactéria e proteína por realizar a medição de forças atrativas intermoleculares ou interfaciais de superfícies (RICE et al., 2018; ZHAO; WANG; MÜLLER-STEINHAGEN, 2004). Hidrofobicidade e hidrofilicidade da superfície também podem ser expressos em termos de energia livre de coesão de Gibbs (ΔG_{sa}) entre duas moléculas. ΔG_{sa} prevê informações quantitativas quanto a estabilidade e interação da superfície da membrana ou incrustantes na água. Quando ΔG_{sa} é negativo a partícula é hidrofílica, quando ΔG_{sa} é positivo, a partícula é hidrofóbica (GRASSO et al., 1996).

A adesão de incrustantes na superfície das membranas depende da energia livre de Gibbs de adesão (ΔG_{ad}) ser termodinamicamente favorável. Quando ΔG_{ad} é negativa, a adesão irá ocorrer espontaneamente. Quando ΔG_{ad} é positiva ocorre repulsão entre incrustantes e a superfície da membrana. ΔG_{ad} é determinado pela soma das energias de adesão de Lifshitz-van der Waals (ΔG_{ad}^{LW}) e ácido-base de Lewis (ΔG_{ad}^{AB}). ΔG_{ad}^{LW} inclui interações de dispersão, dipolar

e indução, enquanto que ΔG_{ad}^{AB} inclui interações de doação-aceptor de elétrons como ligações de hidrogênio (ZHANG et al., 2019).

2.6 EFEITO DE INTERCAMADA NA FORMAÇÃO DA PA

As membranas TFC-PA são consideradas propensas à incrustação devido à sua elevada rugosidade, hidrofiliçidade e abundância de grupos funcionais de carboxila (CONTRERAS et al., 2011; MADDAH; CHOGLÉ, 2017; MO et al., 2012). Esforços significativos têm sido feitos para reduzir a bioincrustação em sistemas de osmose reversa, como a melhoria do pré-tratamento (ANIS; HASHAIKEH; HILAL, 2019), otimização de condições operacionais (SAEKI et al., 2016) e modificação das propriedades da superfície das membranas (GOH et al., 2019).

Os métodos de modificação de superfície são principalmente baseados na incorporação de materiais hidrofílicos na matriz polimérica da poliamida, como polímeros e nanomateriais (BAEK et al., 2017; WANG et al., 2018a), ou no recobrimento de nanomateriais biocidas na superfície da membrana (PERREAULT; TOUSLEY; ELIMELECH, 2013). As propriedades químicas e físicas únicas dos nanomateriais podem modificar as propriedades da superfície das membranas e melhorar a propriedade anti-incrustante, como relatado em diversos trabalhos (BEN-SASSON et al., 2016; DURÁN et al., 2016; GOH et al., 2019).

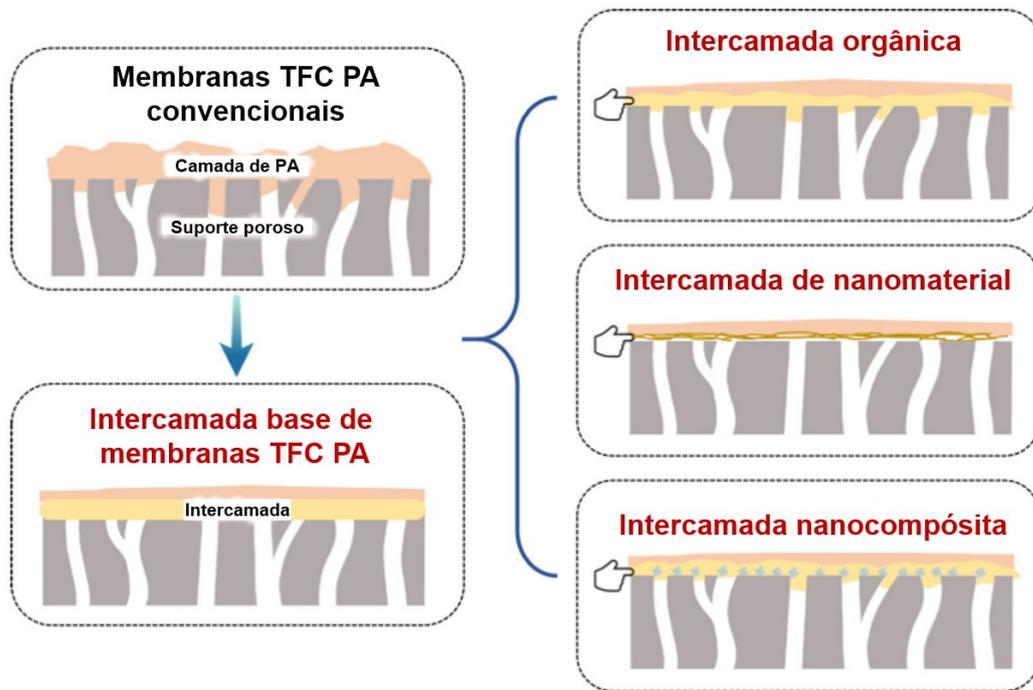
Entretanto, esses métodos possuem desvantagens, uma vez que os nanomateriais incorporados na matriz da poliamida podem agregar e formar pontos de passagem do poluente a ser removido, diminuindo sua eficiência (LI et al., 2016b). Já nanomateriais biocidas aplicados na superfície apresentam elevada eficiência na inativação, porém podem ser lixiviados com o tempo, comprometendo a propriedade biocida da membrana (SÁNCHEZ, 2018) e, ainda, há o risco ambiental envolvido no lançando nanomateriais para o meio ambiente (BI et al., 2018). Além disso, sem as condições hidráulicas ideais, as bactérias inativadas podem permanecer na superfície da membrana formando uma nova camada de material orgânico propensa à incrustação (CHOUDHURY et al., 2018).

Nos últimos anos, outra abordagem tem se tornado área de foco de pesquisa, a aplicação de uma intercamada como base para o processo de polimerização interfacial da poliamida e, assim, modificar as propriedades da superfície da membrana quanto às eficiência de rejeição e

aumento do fluxo de permeado (DAI; LI; WANG, 2020). Sabe-se que a estrutura e composição química da camada suporte possui uma importante influência no processo de polimerização interfacial da camada ativa de poliamida e, portanto, nas características resultantes da poliamida (SHARABATI et al., 2019). Em uma configuração de membrana convencional, a poliamida é formada sobre um suporte poroso que confina a interface água/solvente orgânico no menisco da solução aquosa de diamina dentro dos poros, o qual tem influência da estrutura química e física da poliamida (JIANG et al., 2019). Todavia, a deposição de um material compondo uma intercamada também pode ser utilizado para manipular o processo de polimerização interfacial e modificar as propriedades da camada de filme fino de poliamida (JIANG et al., 2019). Por exemplo, uma interface nanoestruturada pode possibilitar uma distribuição mais homogênea da solução, modificando a interface água/solvente orgânico e obtendo mais controle na liberação de monômeros durante a polimerização interfacial (LIANG et al., 2020; WANG et al., 2018b).

O controle preciso do processo polimerização interfacial é desafiador devido à rápida cinética de reação da polimerização interfacial e da elevada taxa de difusão de MPD para a interface água/solvente. A introdução de um intercamada na superfície de um suporte poroso, anteriormente ao processo de polimerização interfacial, tem sido proposta como uma alternativa efetiva para regular o processo de polimerização interfacial e a estrutura da camada de poliamida (DAI; LI; WANG, 2020). Dai, Li e Wang (2020) classificaram três tipos de intercamada (Figura 9), intercamada orgânica, intercamada de nanomaterial e intercamada nanocompósita.

Figura 9. Desenho esquemático de três tipos de intercamada base de membranas TFC-PA: intercamada orgânica, intercamada de nanomaterial, e intercamada nanocompósita.



Fonte: Dai, Li e Wang (2020).

Os mecanismos de regulação da intercamada na formação da poliamida envolvem: (i) aumento da absorção de MPD; (ii) controle da difusão de MPD; (iii) regulação a formação de núcleos de poliamida; (iv) interferência na produção de energia e nanobolhas; e (v) prevenção da entrada da poliamida no substrato poroso, o que reduz a resistência hidráulica ocasionada pela intrusão de poliamida (DAI; LI; WANG, 2020).

Yang et al. (2018) observaram que a incorporação de uma camada hidrofílica de um complexo de ácido tânico/ Fe^{+3} aumentou a quantidade de monômeros de amina na interface e, juntamente com menores tamanhos de poros da intercamada, a camada de poliamida formada apresentou menos defeitos, aumentou o fluxo de permeado e a taxa de rejeição de diversos sais. Ao colocar a membrana em contato com a solução orgânica de TMC, após recobrir a superfície da membrana com MPD, monômeros de MPD difundem-se continuamente para a fase orgânica. Desse modo, a difusão do MPD acumulado (no suporte ou na intercamada) para a fase orgânica é determinante para a qualidade da camada de poliamida. A hidrofílicidade da intercamada diminui a difusão dos monômeros de amina em comparação com um suporte poroso, o qual

pode ser resultado da interação entre a intercamada e MPD (DAI; LI; WANG, 2020). A intercamada promove a formação de poros mais uniformes para o processo de polimerização interfacial, tornando a distribuição de monômeros mais homogênea na polimerização interfacial (WANG et al., 2018b).

Trabalhos têm reportado análises controversas quanto a reticulação da poliamida decorrente do fluxo de difusão mais lenta. Enquanto que alguns relatam que a baixa difusão de MPD limita a quantidade de amina disponível para reagir com TMC formando diminuindo a taxa de reticulação (WANG et al., 2017), outros mostram que a baixa difusão cria uma interface com maior quantidade de MPD em relação ao TMC, aumentando a viabilidade de reticulação e resultando em camada fina e densa (YANG et al., 2020).

No primeiro estágio de formação do processo de polimerização interfacial, a rápida difusão do MPD para a fase orgânica pode formar núcleos de poliamida que comprometem a homogeneidade da camada. Essas formações ocorrem principalmente em suporte microporosos os quais armazenam o MPD e não possui hidrofiliçidade o suficiente para diminuir a difusão do MPD. Zhao et al. (2018) observaram que os núcleos de poliamida foram formados de forma mais homogênea sobre e entre a intercamada de óxido de grafeno e nanotubo de carbono de parede múltipla.

O processo de polimerização interfacial entre MPD e TMC consiste em uma reação exotérmica. O calor gerado reduz a solubilidade de gases dissolvidos e resulta na produção de nanobolhas de N₂, O₂ e principalmente CO₂, o qual a formação também é facilitada pelo HCl formado como subproduto (MA et al., 2018). Recentemente, alguns estudos reportaram que os nódulos característicos da poliamida os quais formam a estrutura *ridge-and-valley* são originários das nanobolhas formadas, conferindo o formato de gotas com espaços internos vazios (mais que 32% do volume) (MA et al., 2018; SONG et al., 2019). Zhang et al. (2020b) observaram que devido aos menores poros da intercamada em comparação à um substrato poroso, a intercamada confinou mais nanobolhas, resultando em uma camada de poliamida mais rugosa.

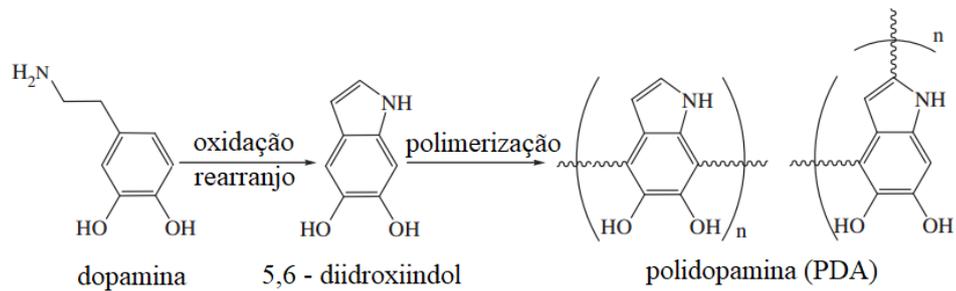
Diante das modificações na poliamida supracitadas, ocasionadas pela formação da intercamada, observa-se as influências na reação entre MPD e TMC, sobretudo quanto a hidrofiliçidade e estrutura da intercamada, que regulam o acúmulo, a dispersão e taxa de difusão do MPD para reagir com TMC, interferindo na homogeneidade, na taxa de reticulação e na formação de nanobolhas que são determinantes para a morfologia da poliamida.

Sendo assim, torna-se imprescindível que a intercamada formada por nanopartículas resulte em uma camada de nanopartículas homogêneas e uniformemente dispersas. Os recentes avanços de técnicas de preparação de nanopartículas *in situ* têm resultado em melhor dispersão de nanopartículas quando comparado com a incorporação de nanopartículas pré-fabricadas (LI et al., 2017).

Li et al. (2017), em sua revisão, classificaram as diversas técnicas de preparação de nanopartículas *in situ*. Dentre elas, o método “*generating after*” consiste formação de nanopartículas *in situ* na superfície das membranas. O método contempla duas etapas: (1) imobilização de um precursor na superfície da membrana e (2) redução de íons metálicos para nanopartículas metálicas por um agente redutor, por irradiação ultravioleta ou tratamento térmico. Desse modo, diversos trabalhos tiveram bons resultados de formação e dispersão de nanopartículas sobre a superfície de membrana utilizando esse método *generating after*, incluindo nanopartículas de ferro (WANG; CONG; MA, 2017), prata (DE FARIA et al., 2015; YANG et al., 2019), cobre (BEN-SASSON et al., 2016), alumínio (WANG; LI; SHIH, 2011), dentre outros.

Contudo, para ocorrer a dispersão sobre a superfície é necessário que haja compatibilidade entre o suporte e as nanopartículas (WANG; LI; SHIH, 2011). Alguns trabalhos mostraram que a polidopamina, também conhecida como "bio-cola", pode prover a estabilidade interfacial entre polímeros e materiais inorgânicos, atuando como ponte para quelar óxidos metálicos para a construção de filmes inorgânicos e nanopartículas formadas *in situ* em diversos substratos (KWAK; KIM; KIM, 2001; LV et al., 2016). A polidopamina é formada pela autopolimerização de dopamina sob condições alcalinas e na presença de oxigênio (Figura 10) e pode aderir em diversos substratos sólidos e em membranas, resultando uma camada de filme fino e hidrofílico. A espessura desse filme pode ser precisamente controlada mudando os parâmetros da reação como o tempo, pH, concentração de dopamina (KASEMSET et al., 2017) e também está relacionada com a afinidade da polidopamina com o substrato (JIANG et al., 2014). O filme de polidopamina aumenta a hidroflicidade das membranas pela introdução dos grupos funcionais catecol e amina (HUANG et al., 2016). Ao mesmo tempo que a polidopamina serve de ligação entre o suporte e a intercamada, também serve para prevenir a intrusão da poliamida nos poros do substrato, diminuindo a espessura e aumentando a uniformidade da poliamida (YANG et al., 2018, 2020).

Figura 10. Reação de autopolimerização da dopamina.



Fonte: Postma et al. (2009).

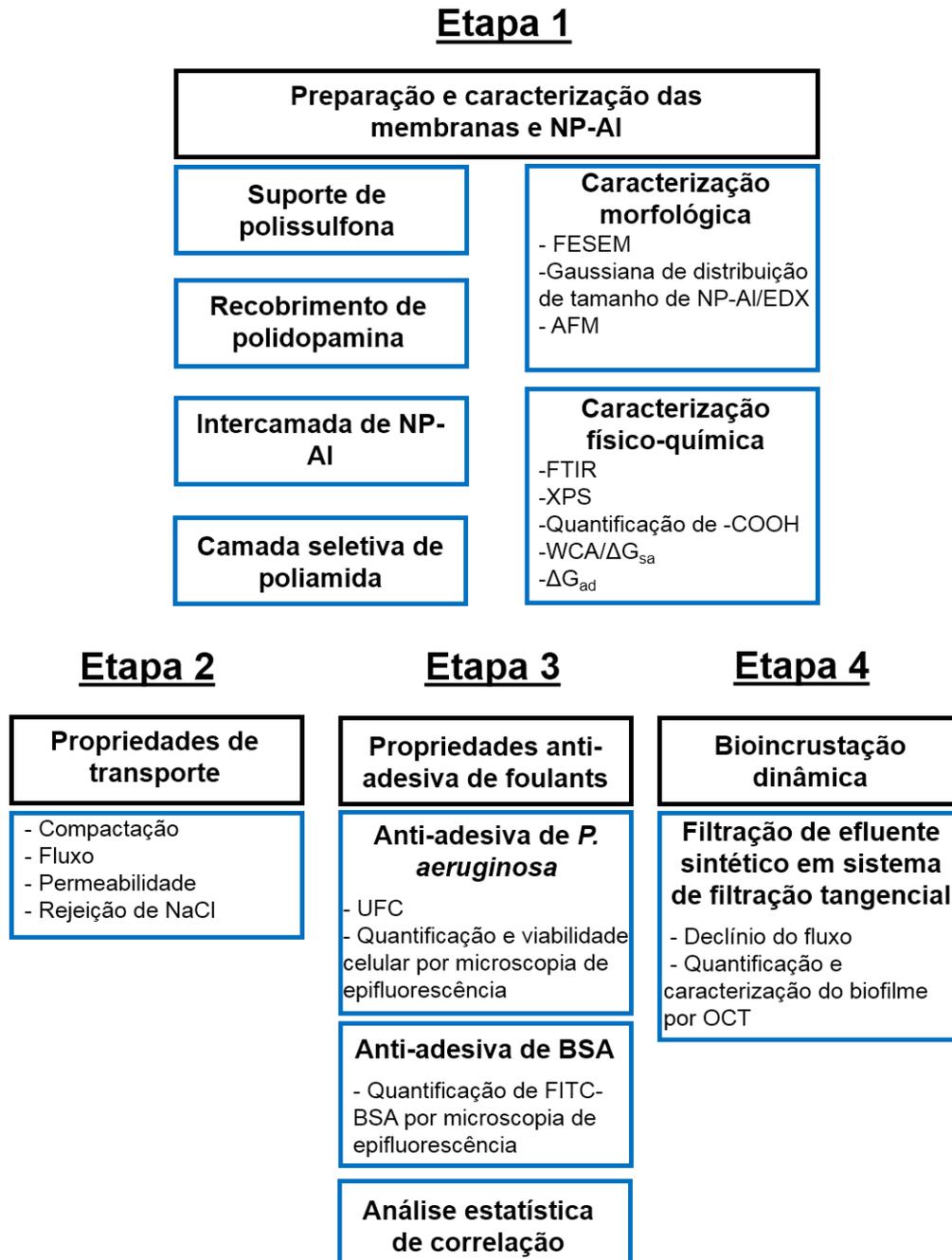
A polidopamina pode formar nanopartículas metálicas *in situ* pela capacidade de seus grupos catecol em quelar íons metálicos de um sal precursor em uma solução aquosa (BALL et al. 2012). No entanto, a reação é lenta, requerendo um longo tempo de contato (BALL et al., 2011; ZHANG et al., 2013) e não garante uma boa dispersão das nanopartículas pré-fabricadas (CHOI et al., 2019; SHAH et al., 2019).

Com base no que foi exposto, a configuração de membrana avaliada neste trabalho foi composta por suporte de polissulfona e recoberta com polidopamina como ligante da intercamada de NP-Al, para formação de uma camada seletiva de poliamida. As modificações da poliamida resultantes da influência da intercamada no processo de polimerização interfacial promovem melhoria da propriedade anti-incrustante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O delineamento experimental deste trabalho foi dividido em quatro etapas descritas na Figura 11. As atividades foram desenvolvidas na Universidade Federal de Santa Catarina e na Arizona State University, as quais serão informadas em cada tópico.

Figura 11. Esquema geral das etapas da pesquisa.



3.1 REAGENTES

Para a produção das membranas e para as análises foram utilizados reagentes de diferentes reagentes ou marcas no Brasil e nos Estados Unidos, os quais estão descritos abaixo:

3.1.1 Reagentes utilizados no Brasil

Pellets de polissulfona (PSU, massa molecular: 22,000), borohidreto de sódio, 1-metil-2-pirrolidona (NMP), cloridrato de 3-hidroxitiramina (DPA), Tris(hidroximetil)aminometano (Tris), sulfato de alumínio, *m*-fenilenodiamina (MPD), cloreto de trimesol (TMC), albumina do soro bovino (ASB), tampão fosfato salino (PBS), adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA), heptano adquirido da Neon Comercial (São Paulo, Brasil), ácido clorídrico adquirido da QHemis (São Paulo, Brasil) e hidróxido de sódio perolado adquiridos da Lafan (São Paulo, Brasil). Foram utilizadas água de osmose reversa (OR) (condutividade=0,05 μ S; pH 6,7-7; temperatura 25 °C) e água ultrapura Milli-Q (UP).

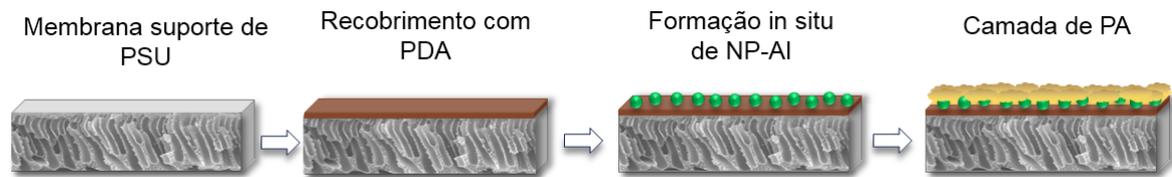
3.1.2 Reagentes utilizados nos Estados Unidos

Pellets de polissulfona (massa molecular: 22,000), borohidreto de sódio, sulfato de alumínio hidratado e 1-metil-2-pirrolidona foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Missouri, EUA). A *m*-fenilenodiamina (MPD) foi adquirida da Spectrum Chemical MFG Corporation (Califórnia, EUA). Isopar-G foi adquirido da Univar (Washington, EUA). Cloridrato de dopamina foi adquirida da Alfa Aesar (Massachusetts, EUA). Albumina de soro bovino marcada com isotiocianato de fluoresceína (FITC-BSA) foi adquirida da Thermo Fisher Scientific. Kit de viabilidade celular de bactérias Live/Dead™ BacLight™ foi adquirido da Invitrogen (Oregon, EUA). Tabletes de tampão fosfato salino (PBS) foram adquiridos da Fisher Bioreagents™ Fairlawn (Nova Jersey, EUA). Álcool isopropílico foi adquirido da Macron (Pensilvânia, EUA). Ágar e meio Luria-Bertani (LB) foram adquiridos da VWR (Ohio, EUA). Tris(hidroximetil)aminometano (Tris) foi adquirido da Acros (Nova Jersey, EUA). Tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TMC) foi obtido da Tokio Chemical Industry (Oregon, EUA). Água ultrapura foi obtida por Barnstead™ GenPure™ xCAD Plus Ultrapure Water Purification System da Thermo Fisher Scientific, condutividade: 0,055 μ S/cm.

3.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS E NP-AI

Na Etapa 1 deste trabalho, as membranas foram preparadas e caracterizadas tanto no Brasil e quanto nos Estados Unidos. As membranas foram compostas por um suporte de polissulfona recoberto com polidopamina como ligante da intercamada de NP-AI e uma camada seletiva de poliamida (Figura 12). O modo de preparo e os métodos utilizados estão descritos a seguir.

Figura 12. Esquema ilustrativo das etapas de preparação das membranas. PSU: polissulfona; PDA: polidopamina; NP-AI: nanopartículas de alumínio; PA: poliamida.



Fonte: a autora

3.2.1 Suporte de polissulfona

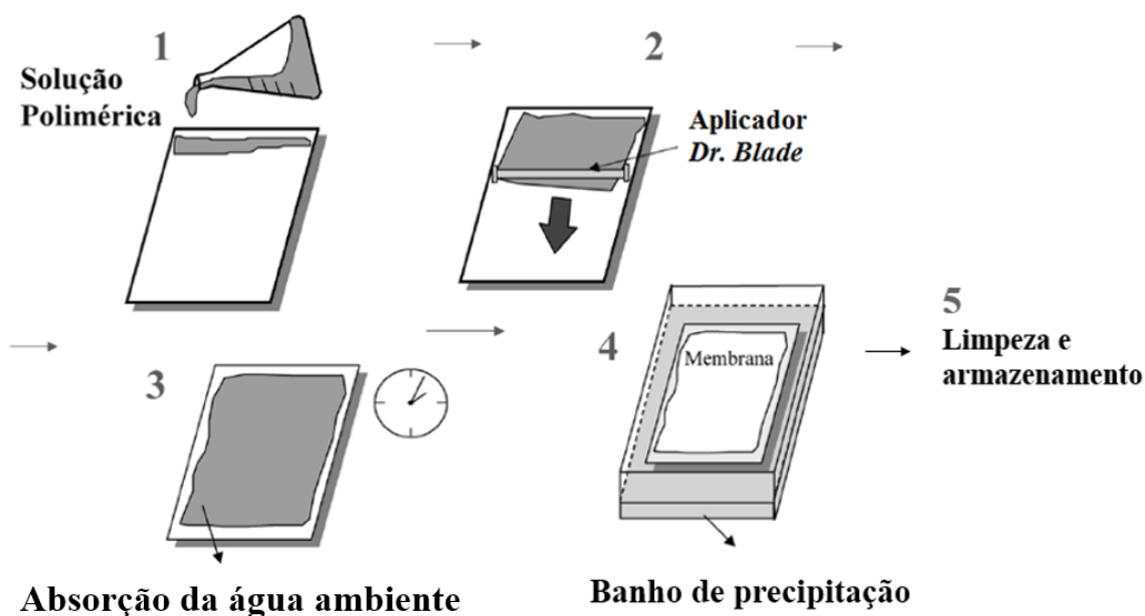
Membranas assimétricas de polissulfona foram preparadas pelo método de inversão de fases pela precipitação por imersão. Primeiramente, os pellets de polissulfona foram secos em estufa para retirada da umidade. Para a preparação do suporte de polissulfona, pellets foram dissolvidos em 1-metil-2-pirrolidona (16,3% m/m) em um recipiente vedado a 50 °C, sob constante agitação por 3 dias. Após esse período, a solução polimérica foi mantida sem agitação por 1 h para desgaseificação. Tendo em vista a dependência do método às condições de temperatura e umidade ambiente, o procedimento foi realizado à 22±1 °C e 53-57%, respectivamente. A solução foi espalhada em uma placa de vidro utilizando um aplicador ajustável de filme micrométrico (*Dr. Blade*), modelo EQ-Se-KTQ-150 da MTI Corporation. O *Dr. Blade* foi ajustado para 180 µm para obter uma espessura de membrana de ~110 µm. Essa diferença ocorreu devido à saída do solvente da solução no banho de imersão. No APÊNDICE A estão apresentadas informações detalhadas sobre a determinação da espessura ideal do suporte de polissulfona. A espessura selecionada levou em consideração o elevado fluxo de permeado de uma camada fina e a resistência da membrana ao ser testada em um sistema de fluxo direto a 8 bar.

Antes de imergir a placa contendo o filme polimérico no banho de precipitação contendo água deionizada como não-solvente, o filme aplicado foi deixado em temperatura ambiente (~23 °C) por 30 s. Este tempo permite a absorção de água do ambiente na solução, o

qual muda as condições de precipitação, tornando os macroporos mais alinhados de modo a promover maior suporte mecânico na estrutura assimétrica final da sessão transversal do suporte; quanto menor o tempo de absorção da água ambiente, mais assimétrico é o perfil do suporte. O tempo de 30 s foi suficiente para obter melhor espalhamento e homogeneidade do suporte de polissulfona em sua extensão sem que comprometesse a configuração assimétrica desejada (APÊNDICE B).

Quando a placa contendo o filme foi imersa no banho de precipitação, ocorreu a formação dos poros imediatamente. Todavia, ondulações na água podem gerar defeitos e furos na membrana. Para evitar movimentação na água, o nível de água acima da placa foi de no mínimo 3 cm e a placa foi imersa delicadamente e de maneira constante pelo seu lado mais longo. Após a precipitação polimérica em água deionizada, a membrana foi colocada em 50% etanol/água deionizada por 30 min para assegurar a completa remoção de solvente. As membranas-suporte foram armazenadas em solução de 1% de bissulfito de sódio em água deionizada a 4 °C pelo menos por 24 h antes da próxima etapa. A solução de bissulfito de sódio impede a proliferação de microrganismos na superfície da membrana. Na Figura 13 está apresentado um desenho esquemático da formação do suporte de polissulfona.

Figura 13. Desenho esquemático da sequência de etapas envolvidas no método de inversão de fases pela técnica de precipitação por imersão.



Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006)

3.2.2 Recobrimento de polidopamina

A superfície do suporte de polissulfona foi recoberta com polidopamina com o intuito de aumentar a interação entre as nanopartículas de alumínio (NP-Al) e o suporte. Primeiramente, amostras de polissulfona, medindo 14 x 10 cm, foram lavadas com água UP para retirada da solução de bissulfito de sódio. Com o objetivo de deixar a membrana completamente molhada foi realizado um banho com isopropanol 20% por 20 min, em seguida as membranas foram mantidas em água UP por 30 min. Uma solução de dopamina foi preparada dissolvendo cloridrato de dopamina em solução de Tris (15 mM, pH 8.6) a uma concentração de 0,5 g/L. De maneira geral, as concentrações de dopamina mais utilizadas estão entre 1 e 2 g/L. A concentração da dopamina e o tempo de reação estão relacionados com a espessura da camada de polidopamina resultante, sendo que elevadas concentrações e elevado tempo de contato pode resultar em baixa permeabilidade da membrana. Levando em consideração que o intuito da formação da polidopamina neste trabalho é apenas fornecer uma maior compatibilidade entre suporte e NP-Al, foi testada uma concentração de 0,5 g/L e avaliado o total recobrimento da polidopamina e a formação de NP-Al por microscopia eletrônica de varredura conforme será descrito posteriormente. O procedimento de recobrimento da superfície com polidopamina consistiu na fixação das amostras de membranas de polissulfona sobre placas de vidro utilizando uma moldura retangular de acrílico e grampos. Dessa forma, foi possível assegurar que a solução de dopamina entrasse em contato apenas com a superfície da membrana. A dopamina foi autopolimerizada na superfície da membrana por 1 h à temperatura ambiente. Após a formação e recobrimento da superfície da polissulfona com polidopamina, a membrana resultante foi lavada sucessivas vezes com água UP e mantida submersa a 4 °C.

3.2.3 Formação in situ da intercamada de NP-Al

As NP-Al foram formadas in situ pelo método de redução utilizando sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como sal precursor e borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor. Com a membrana de polissulfona recoberta com polidopamina fixada sobre a moldura acrílica (conforme descrito no Tópico 3.2.2), 30 mL de solução aquosa de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, variando as concentrações em 6,25 mM, 12,5 mM e 24 mM de Al^{+3} , reagiram com a superfície isolada da membrana por 3 min. Na sequência, 30 mL de solução de NaBH_4 (18,75 mM, 37,5 mM e 72 mM, respectivamente às concentrações de Al^{+3}) foram adicionados à solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para deixadas reagir por 7 min. Após a formação e deposição das NP-Al na superfície da membrana,

a solução foi removida e a membrana modificada in situ com NP-Al foi lavada sucessivas vezes com água deionizada para retirada das NP-Al não aderidas. Em seguida, a membrana foi armazenada em água deionizada.

3.2.4 Preparação da camada seletiva de poliamida

A camada ativa de poliamida foi preparada via polimerização interfacial sobre a camada de polidopamina e sobre as intercamadas de NP-Al formadas in situ (Figura 12). Diferentemente das etapas modificações da superfície anteriormente realizadas, para a polimerização interfacial, as amostras foram fixadas nas placas de vidro pelas bordas utilizando fita adesiva de alta resistência química (Fisherbrand™ 159015M da Fisher Scientific) para que apenas a superfície entre em contato com a solução. Dessa forma, na etapa intermediária de secagem da solução de MPD, evita-se o acúmulo da solução nas bordas da membrana, resultando em uma camada de poliamida mais homogênea. Para a polimerização interfacial, primeiramente, a placa contendo a membrana foi imersa em uma solução aquosa de MPD a 2% m/m por 1 min. O excesso de MPD foi removido com um jato de ar comprimido uniformemente distribuído em um dispositivo em formato de régua (*Air knife*), passando a membrana três vezes em cada um dos quatro sentidos e estabelecendo uma distância de 10 cm entre a fonte do jato e a superfície da membrana. Após a retirada do excesso de solução MPD, as membranas com MPD absorvido foram imersas em solução de TMC/Isopar-G a 0,15% m/v por 30 s. Durante esta etapa, o MPD reage com o TMC na interface água/solvente, formando a camada ativa de poliamida. A camada formada foi lavada 5 vezes com Isopar-G para remoção dos monômeros que não reagiram. Posteriormente, para completar o processo de polimerização, as membranas foram curadas em um forno a 50 °C por 10 min. Em seguida, as membranas foram lavadas vagorosamente com água deionizada e armazenadas em água deionizada à 4 °C. As membranas preparadas sem NP-Al foram referenciadas como MC (C de *control*), enquanto que membranas com NP-Al com baixa (6,25 mM), média (12,5 mM) e alta (24 mM) concentração de Al⁺³ foram nomeadas de ML (L de *low*), MM (M de *medium*) e MH (H de *high*), respectivamente.

3.2.5 Caracterização morfológica

A formação de NP-Al na camada de polidopamina e a morfologia da superfície da membrana foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com canhão por

emissão de campo (FESEM – *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) (JEOL, JSM-6701F) com aceleração de voltagem de 5 kV. Primeiramente as amostras foram secas a temperatura ambiente por 24 h após a imersão das membranas em etanol (1 h), seguida pela imersão em n-hexano (1h). A retirada de água dos poros da membrana previamente à secagem é importante para evitar a deformação das estruturas das membranas devido à maior tensão superficial da água em comparação com o etanol e o n-hexano. Para a análise das superfícies das membranas, as amostras foram cortadas (~ 5x5 mm) e fixadas com fita dupla-face de carbono em stubs próprios do FESEM. A espessura e tamanho de poros da membrana, e a dimensão e formato das NP-Al foram determinadas pela análise de imagens de magnificação de 2000X utilizando os softwares ImageJ e a distribuição das NP-Al foi determinada utilizando o software Statística®. O Espectrômetro de raios X por dispersão em energia (EDX - *Energy-dispersive X-ray*) (Thermo Scientific) acoplado ao FESEM foi utilizada para detecção do alumínio nas membranas. O preparo da seção transversal da membrana de polissulfona consistiu no corte com lâmina ultrafina (Wilkinson Sword) e polimento em um polidor de seção transversal (JEOL, SM-09010). Tanto as amostras para a análise da seção transversal quanto as da superfície foram recobertas com uma camada de ouro utilizando um revestidor por pulverização (Leica, EM SCD 500), para evitar o carregamento de elétrons durante a análise por microscopia eletrônica. O preparo e as caracterizações das amostras foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

Características morfológicas referente à rugosidade das membranas foram avaliadas por meio de microscopia de força atômica (AFM) (Bruker, Multimode 8). As imagens 3D de membranas com dimensões de 9x9 µm foram analisadas utilizando o software Nanoscope Analysis (versão 1.9), no qual foi possível avaliar o perfil topográfico e obter valores quantitativos de determinação da rugosidade como a média quadrática (Rq) e aritmética (Ra) das alturas do perfil e máxima distância vertical (Rmáx) do perfil topográfico. A análise de AFM foi realizada no *LeRoy Eyring Center for Solid State Science* na Arizona State University.

3.2.6 Caracterização físico-química da superfície das membranas

3.2.6.1 Grupos funcionais na superfície

A determinação dos grupos funcionais das membranas para confirmar a formação de cada camada foi feita por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com o método de reflexão total atenuada (ATR) em espectrômetro FTIR, Agilent, modelo Carry 660 com um acessório de refletância total atenuada (cristal de ZnSe). As amostras

foram previamente secas e colocadas diretamente sobre o cristal e a média de 16 varreduras no intervalo 4000 - 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} foi obtida. As análises de FTIR foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

3.2.6.2 *Composição elementar da superfície*

Espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*) equipado com Al K-alfa (Thermo Fisher Scientific Ltd., VG 220i-XL) foi utilizada para determinação da composição elementar e ligações químicas nas primeiras camadas atômicas da superfície das membranas (1-10 nm). Os dados foram analisados utilizando o software CasaXPS (versão 2.3.18), no qual foi possível avaliar as modificações químicas da poliamida decorrente da presença da camada intermediária de NP-Al. Detectando a composição química da camada mais superficial, a análise de XPS permitiu avaliar possíveis interações entre incrustantes e grupos funcionais da superfície, como o grupo carboxila, o qual aumenta a adesão de incrustantes na presença de cálcio comumente encontrado em água/efluente. Além disso, analisando a proporção dos grupos funcionais N-C=O e O-C=O foi possível determinar o nível de reticulação da camada PA. A análise de XPS foi realizada no LeRoy Eyring Center for Solid State Science da Arizona State University.

3.2.6.3 *Quantificação de grupos carboxila por blindagem de íons de prata*

Em virtude da relevância da presença dos grupos carboxila da superfície da membrana no processo de bioincrustação, como explanado anteriormente, foi realizado um teste adicional para confirmação da presença de grupos carboxila. A densidade dos grupos carboxila na superfície da membrana foi quantificada pelo método de blindagem de íons de prata (Ag) descrito por Chen et al. (CHEN et al., 2017). Este é um método de quantificação indireta de grupos carboxila pela ligação de íons de prata, quantificação desses íons e conversão molar para obtenção da concentração de grupos carboxila. Amostras de MC, ML, MM, MH e o suporte de polissulfona foram cortados em círculos de 1,6 cm de diâmetro, molhadas por 20 min em isopropanol 20%, lavadas e mantidos em água deionizada por 30 min. O suporte de polissulfona também foi testado para excluir a porção de Ag que pode ser absorvida nos poros do suporte. As amostras foram imersas duas vezes (10 min cada vez) em 10 mL de solução de nitrato de prata de 40 μM e pH 7. Após a etapa de ligação de íons de Ag com os grupos carboxila, os íons

de Ag remanescentes foram removidos pela imersão das amostras em 10 mL de solução menos concentrada de nitrato de prata de 1 μM , 4 vezes, cada uma com duração de 7 min. Papel filtro foi utilizado para, cuidadosamente, remover o excesso de solução. Para eluir os íons de Ag, as amostras foram imersas em 5 mL de ácido nítrico a 1% por 30 min. Após remover as amostras de membranas, as soluções estavam prontas para serem analisadas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Assumindo que cada íon de Ag corresponde a um grupo carboxila ionizado, a quantidade de grupo carboxila ionizado por área da superfície da membrana $[\text{R-COO}^-]$ pode ser convertido utilizando a Equação 1:

$$[\text{R-COO}^-] = \frac{M_{\text{Ag}} V_{\text{el}} N_{\text{A}}}{A} \quad (1)$$

Onde M_{Ag} é a concentração molar de Ag, V_{el} é o volume de eluente ácido nítrico 1%, N_{A} é o número de Avogadro e A é a área da superfície da membrana.

A preparação das amostras foi realizada na *School of Sustainable Engineering and the Built Environment* e a análise de ICP-MS foi realizada no LeRoy Eyring Center for Solid State Science da Arizona State University.

3.2.6.4 Potencial Zeta

A carga da superfície da membrana foi avaliada pelo potencial zeta utilizando o método de transmissão de potencial do analisador ZetaCAD® (CAD Instruments, Les Essarts-le-Roi, France). O método se baseia pela passagem de uma solução eletrolítica por uma fenda de um suporte com as membranas fixadas nas paredes da fenda. As cargas da parte móvel da dupla camada elétrica são carregadas com o fluxo para uma extremidade onde se encontra um sensor. Este método é chamado de corrente de fluxo (*streaming current*). O potencial zeta é determinado pela diferença de potencial entre as duas extremidades.

Para cada análise, duas amostras de membrana de dimensão de 1 x 6 cm foram previamente secas para permitir a fixação com fita adesiva nos dois lados do suporte. O suporte contendo as amostras de membranas foi alocado no equipamento e a diferença de potencial foi registrado até a equalização utilizando uma solução contendo 5 mM de KCl e 0,1 mM de KHCO_3 em água destilada com pH 6,5 (correspondente aos valores de pH das soluções utilizadas nos ensaios de incrustação). Posteriormente foi realizada a leitura da amostra em diferentes pressões. A preparação das amostras e a análise de potencial zeta foram realizadas na *School of Sustainable Engineering and the Built Environment* na Arizona State University.

3.2.6.5 Hidrofilicidade e energia livre de superfície de coesão e adesão

A hidrofilicidade das membranas foi medida pelo método de gota séssil para medição do ângulo de contato com a água (WCA) e pela energia livre de superfície de coesão (ΔG_{sa}), usando o ângulo de contato de líquidos padrões. WCA corresponde ao ângulo formado entre uma gota de água em contato com a superfície da membrana sob pressão e temperatura ambiente e foram obtidos utilizando um tensiômetro óptico (Attension Theta, Biolin Scientific) e uma seringa de alta precisão (1001 TPLT, Hamilton). Seis pontos diferentes de cada amostra foram medidos, no qual para cada gota séssil ~200 medições de ângulo foram registradas em 10 s e esses dados foram transformados em uma média final. Água deionizada foi utilizada para medição direta da hidrofilicidade, enquanto que os líquidos padrões diiodometano (DI) (apolares), água deionizada e etilenoglicol (EG) (polares) foram usados para determinar a ΔG_{sa} .

Para determinar a ΔG_{sa} , primeiramente foi calculado os parâmetros de tensão superficial da membrana (γ_T). A γ_T compreende a tensão superficial de Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) e da tensão superficial ácido/base de Lewis (γ^{AB}). γ^{AB} é composta por componentes receptor (γ^+) e doador de elétrons (γ^-) ($\gamma^{AB}=2\sqrt{\gamma^+\gamma^-}$). Para determinação dos parâmetros γ^{LW} e os componentes de tensão da γ^{AB} , foi utilizada a Equação Young–Dupré modificada com o fator de correção de rugosidade (r) (equação Cassie-Baxter). A aplicação de fator de correção de rugosidade foi em função da equação Young–Dupré considerar o ângulo de contato formado sobre superfícies lisas, sendo que as membranas de poliamida apresentam superfície rugosa. O fator de correção de rugosidade foi determinado pela Equação 3, onde o SAD (*surface area difference*) é o parâmetro de diferença de área da superfície obtido pela análise de AFM, calculada a partir de uma média (n=4) de uma imagem de 81 μm^2 . Os parâmetros γ_m^{LW} , γ_m^+ e γ_m^- das membranas (subscrito m) foram obtidos aplicando os ângulos de contato (θ) (em graus) e os parâmetros padrões dos líquidos (γ_L^{tot} , γ_L^{LW} , γ_L^+ e γ_L^-) (subscrito L) (valores utilizados nos cálculos estão disponíveis no APÊNDICE C) utilizados na Equação 2 seguindo a sequência: DI, água deionizada e EG. Por fim, com os valores dos parâmetros de tensão superficial das membranas (γ_m^{LW} , γ_m^+ and γ_m^-), foi calculada a tensão superficial total, γ_T (mN/m), utilizando a Equação 4 (VAN OSS, 2002).

$$\left(1 + \frac{\cos \theta}{r}\right) \frac{1}{2} \gamma_L = \sqrt{\gamma_m^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_m^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_m^- \gamma_L^+} \quad (2)$$

$$r = 1 + \text{SAD} \quad (3)$$

$$\gamma_T = \gamma_m^{LW} + \gamma_m^{AB} = \gamma_m^{LW} + 2 \sqrt{\gamma_m^+ \gamma_m^-} \quad (4)$$

Após a determinação dos componentes da tensão superficial das membranas, estes foram utilizados para calcular a ΔG_{sa} (Equação 5). Tais dados trazem informações quantitativas quanto à estabilidade de um sólido, como a membrana ou incrustantes em água (AZARI; ZOU; CORNELISSEN, 2014). Os subscritos “s” e “a” representação sólido e água, respectivamente. A ΔG_{sa} dos incrustadores *P. aeruginosa* e do BSA também foi calculada utilizando os valores de tensão superficial da literatura (GRASSO et al., 1996; KIM; HOEK, 2007).

$$\Delta G_{sa} = -2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_a^{LW}} \right)^2 - 4 \left(\sqrt{\gamma_s^+} - \sqrt{\gamma_a^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_s^-} - \sqrt{\gamma_a^-} \right) \quad (5)$$

Após ter conhecimento da hidrofiliicidade da membrana e incrustadores, a interação entre a superfície da membrana e os incrustantes, em água, foi estimada pela energia termodinâmica de adesão de Gibbs (ΔG_{ad}^{tot}) (Equação 6) em termos de interações Lifshitz-van der Waals (ΔG_{ad}^{LW}) (Equação 7) e ácido-base de Lewis (ΔG_{ad}^{AB}) (Equação 8) (ZHANG et al., 2019). Onde os subscritos “s”, “i” e “a” representam sólido, incrustante e água, respectivamente.

$$\Delta G_{ad}^{tot} = \Delta G_{ad}^{LW} + \Delta G_{ad}^{AB} \quad (6)$$

$$\Delta G_{ad}^{LW} = 2 \left(\sqrt{\gamma_a^{LW}} - \sqrt{\gamma_s^{LW}} \right) \left(\sqrt{\gamma_f^{LW}} - \sqrt{\gamma_a^{LW}} \right) \quad (7)$$

$$\Delta G_{ad}^{AB} = 2 \sqrt{\gamma_a^+} \left(\sqrt{\gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_a^-} \right) + 2 \sqrt{\gamma_a^-} \left(\sqrt{\gamma_s^+} + \sqrt{\gamma_i^+} - \sqrt{\gamma_a^+} \right) - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_s^- \gamma_i^+} \right) \quad (8)$$

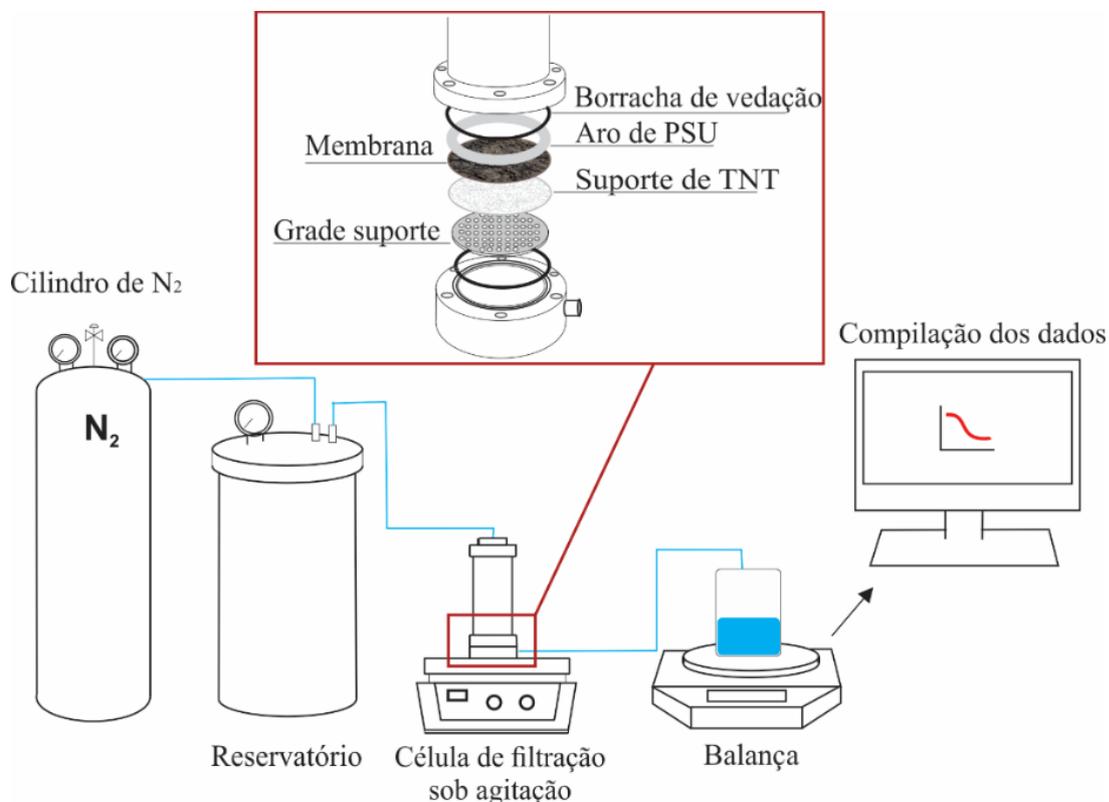
As análises de ângulo de contato e de energia livre de superfície foram realizadas na *School of Sustainable Engineering and the Built Environment* na Arizona State University.

3.3 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DAS MEMBRANAS

Na Etapa 2, a permeabilidade e seletividade preliminar das membranas foram avaliadas utilizando um sistema de filtração direta (*dead-end*) com agitação e temperatura ambiente (25 °C). A área efetiva da membrana foi de 9,6 cm². A Figura 14 apresenta a representação esquemática do sistema de filtração, no qual a membrana foi suportada por uma grade perfurada

e um tecido de TNT, e um aro de polissulfona foi utilizado para diminuir o atrito entre a borracha de vedação e a membrana. A célula de filtração de 250 mL era conectada com um reservatório de 5 L e a pressão era fornecida por um cilindro de gás nitrogênio. As membranas molhadas (20 min em isopropanol 20%, lavadas e mantidas em água deionizada por 30 min) foram compactadas a 8 bar por 60 min. O fluxo de água pura foi medido a 8 bar por 15 min, sendo que amostras foram coletadas a cada 5 min para verificação da estabilização do fluxo pós-compactação. A pressão de 8 bar é menor do que a pressão ideal para filtração por osmose reversa (15,5 bar), entretanto, devido à limitação do sistema de filtração direta em conter um suporte gradeado para a membrana e resultar no rompimento das membranas em pressões mais elevadas, foram realizados testes preliminares na pressão de 8 bar no Laboratório de Toxicologia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Posteriormente foram realizados ensaios a 15,5 bar em sistema de filtração tangencial com um suporte de aço inoxidável poroso, durante o doutorado sanduíche.

Figura 14. Esquema ilustrativo do sistema de filtração direta, composto por: cilindro de gás nitrogênio, reservatório de água/solução de alimentação, célula de filtração de filtração sob agitação em agitador magnético e balança analítica para pesagem do permeado coletado.



O fluxo de permeado, J ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$) foi calculado pela Equação 9.

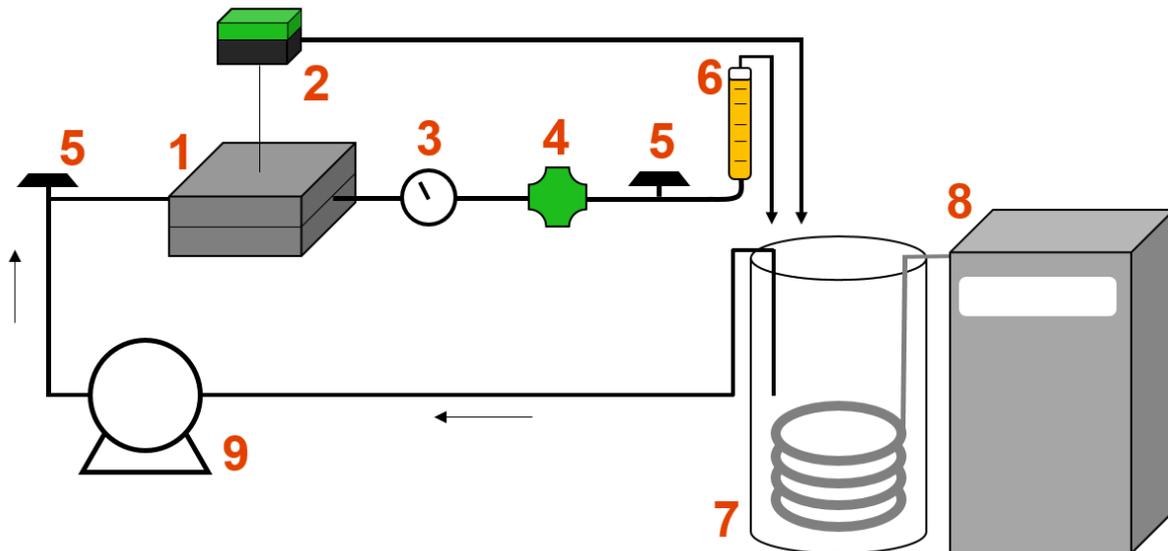
$$J = \frac{V}{tA} \quad (9)$$

Onde V é o volume de permeado (L) coletado por um período de tempo t (h) e A é a área efetiva da membrana (m^2). Em sequência, a rejeição de sais foi determinada pela filtração de 2000 mg/L de NaCl em água a 8 bar após 1 h de filtração. A rejeição de sal foi calculada pela Equação 10, onde C_p e C_a são referentes às condutividades do permeado e da solução de alimentação, respectivamente.

$$R = 100 \times \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \quad (10)$$

As filtrações de escoamento tangencial em pressão mais elevada de 15,5 bar foram realizadas em um sistema de filtração tangencial. O sistema (Figura 15) contempla 1 célula de filtração conectada com medidor de fluxo de permeado (Sensirion, SLI-2000), o qual registrava o fluxo a cada 60 s no software Sensirion. A circulação na alimentação era realizada por uma bomba (Tectop®, Farm Duty RD1-RS). Registros e válvulas permitiam o controle da vazão e pressão, monitorados por controladores de vazão e manômetros. O sistema operava com um volume de 20 L armazenados em uma bombona equipada com um chiller recirculador (Thermo Scientific Ltd., ThermoFlex 1400) para manutenção da temperatura da água. Membranas previamente molhadas (20 min em isopropanol 20%, lavadas e mantidas em água nanopura por 30 min) com 34 cm^2 de área efetiva foram colocadas nas células de filtração (APÊNDICE D) e compactadas por 1 h a 15,5 bar. Os ensaios de filtração de escoamento tangencial foram realizados na *School of Sustainable Engineering and the Built Environment* na Arizona State University.

Figura 15. Desenho esquemático do sistema de osmose reversa contemplando (1) células de filtração tangencial, (2) medidor de vazão de permeado, (3) manômetro, (4) registro de controle de pressão, (5) válvula de controle de fluxo, (6) medidor de vazão de alimentação, (7) reservatório com chiller, (8) sistema de resfriamento da água do chiller e (9) bomba de recirculação. O sistema opera com duas células de filtração de maneira simultânea.



3.4 PROPRIEDADE ANTIADESIVA

Na Etapa 3 foram avaliadas as propriedades antiadesivas das membranas quanto à bactéria e proteína, as quais foram realizadas na *School of Sustainable Engineering and the Built Environment* na Arizona State University.

3.4.1 Propriedade antiadesiva de bactéria e viabilidade celular

A deposição de bactérias na superfície de membranas foi avaliada pela exposição das bactérias na superfície da membrana, seguida pela determinação de unidades formadoras de colônias (UFC) de *P. aeruginosa* (ATCC[®] 15692[™]), sendo uma bactéria modelo para avaliação da formação de biofilme (SÁNCHEZ, 2018). As células foram cultivadas em meio Luria-Bertani (LB) por 12 h em um agitador orbital com incubadora a 37 °C e 100 rpm. Após o período de incubação, a cultura foi diluída em LB puro na proporção 1:25 e cultivadas novamente na incubadora. Após ~2 h, uma amostra era retirada para verificação da densidade óptica (OD) em um medidor de OD a 600 nm de comprimento de onda. OD de 1,0 é um

indicativo de fase exponencial tardia de crescimento ($\sim 10^9$ células/mL). As bactérias foram separadas do LB por centrifugação e lavagem, no qual 1 mL da cultura era colocada em um microtubo Eppendorf, centrifugada em uma mini centrífuga a $5.000 \times g$ por 1 min. O sobrenadante foi retirado, o Eppendorf preenchido com solução NaCl 0,9% e agitado em um vortex por 30 s. Esse procedimento de limpeza foi repetido 3 vezes. Na última lavagem, as bactérias foram suspensas em 1 mL de solução NaCl 0,9%. Esta solução foi diluída a 1% com NaCl 0,9%, resultando na concentração de $\sim 10^7$ células/mL.

Amostras de membranas molhadas (20 min em isopropanol 20%, lavadas e mantidas em água nanopura por 30 min) foram cortadas em círculos de 2 cm de diâmetro e alocados em um suporte de plástico, conforme imagem da Figura 16, de maneira que somente a superfície da membrana entrasse em contato com as bactérias. Assim, 3 mL da solução de $\sim 10^7$ células/mL foi colocada em contato com a superfície da membrana por 3 h. Após esse período, as membranas foram delicadamente lavadas com 1 mL de solução NaCl e colocadas em tubos Falcon com 10 mL de solução NaCl 0,9% e sonicadas em banho de sonicação por 6 min para remover as células sem comprometer a viabilidade. Posteriormente, as amostras de membranas foram retiradas e, em uma capela de fluxo laminar esterilizada, 50 μ L da solução contendo as bactérias eluídas da superfície das membranas foram espalhados em uma placa com ágar e LB sendo utilizadas 4 placas por amostra de membrana. Após o espalhamento, as placas foram alocadas em uma incubadora estática para crescimento das colônias por 12 h. As placas contendo o meio de cultura foram preparadas previamente autoclavando uma solução contendo 25 g de ágar e 10 g de LB em 1 L de água deionizada e distribuindo 26 mL da solução ainda quente para cada placa.

Figura 16. Suportes utilizados nos ensaios de deposição de *P.aeruginosa* na superfície das membranas.



Previamente aos testes, foram avaliadas as concentrações de 10^5 , 10^6 e 10^7 células/mL das soluções de contato com a membrana, para determinar a melhor diluição que formasse UFC o suficiente para o teste, sendo condições ideais de no mínimo 30 UFC e que o número de UFC

não fosse tão alto a ponto de impossibilitar a contagem. A melhor diluição foi de 10^7 células/mL.

A adesão das bactérias também foi determinada pelo método de marcação das células vivas e mortas para posterior observação em microscópio de epifluorescência. Seguindo o mesmo procedimento de 3 h de contato entre *P. aeruginosa* e a superfície das membranas descrito anteriormente, as amostras (mantidas no suporte) foram delicadamente lavadas com 1 mL de solução NaCl. As células aderidas foram marcadas utilizando o kit de Viabilidade Bacterial Live/Dead™ BacLight™ da Invitrogen, o qual contempla o marcador SYTO9 para as bactérias vivas e iodeto de propídeo para as mortas. Os marcadores ficaram em contato com a superfície das membranas por meia hora em ambiente escuro. Em seguida, a amostra de membrana retirada e preparada em lâminas para análise no microscópio epifluorescente (Leica, DM6). Células vivas apresentam coloração verde e mortas, vermelho. A fim de determinar a adesão e a viabilidade celular, o número de células vivas, mortas e a soma destas foram contadas utilizando software Image J. Todo o procedimento foi realizado em triplicata, sendo registradas 10 fotografias por amostra.

3.4.2 Propriedade antiadesiva de proteína

A propriedade antiadesiva orgânica foi avaliada utilizando FITC-BSA, albumina de soro bovino (BSA, derivado do termo em inglês de *bovine serum albumin*) marcada com isotiocianato de fluoresceína (FITC, derivado do termo em inglês de *fluorescein isothiocyanate*), uma proteína modelo para ensaios de adsorção (YE et al., 2015). Amostras de membranas foram cortadas e colocadas em suportes plásticos, conforme descrito no Tópico 3.5. A deposição da proteína foi feita adicionando 2 mL de uma solução de 0,05 mg/mL de FITC-BSA em solução de PBS (1 tablete de PBS de 0,01 M em 400 mL de água UP, pH 7,4) sobre a superfície da membrana e, após 3 h de contato em ambiente com ausência de luz, a membrana foi delicadamente lavadas com solução PBS. Na sequência, a amostra de membrana foi preparada em lâmina de vidro para análise no microscópio epifluorescente (Leica, DM6). A intensidade da fluorescência verde das micrografias foi medida usando o software ImageJ. Uma membrana não exposta ao FITC-BSA foi usada como branco para descartar a fluorescência natural da membrana. As análises das amostras foram feitas sob as mesmas condições de iluminação, brilho, contraste, gama, etc., com a finalidade de comparar as intensidades da

fluorescência entre elas, ou seja, será realizada uma análise quantitativa relativa entre as amostras.

3.4.3 Análise estatística dos dados

Os dados apresentados representam médias de, no mínimo, três amostras independentes. Diferenças significativas entre elas foram determinadas por ANOVA, seguidas de teste de Tukey post-hoc com $\alpha < 0,05$ utilizando o software OriginPro 2018. Diferença estatística entre as amostras foram identificadas com diferentes letras nas figuras.

Análise de regressão linear entre as diferentes propriedades da superfície das membranas e a deposição de células de *P. aeruginosa* e proteína BSA foi realizada utilizando o pacote “stats” do software estatístico R (v. 4.0.2). Para identificação de parâmetros para serem incluídos no modelo de regressão múltipla, foi utilizada a seleção *forward*, na qual adiciona uma variável a cada vez. Das variáveis independentes que se apresentaram intrinsecamente correlacionadas entre si (como R_q e R_{max} ; e ΔG_{sa} e AC), apenas uma foi incluída no modelo de regressão múltipla.

3.5 BIOINCRUSTAÇÃO DINÂMICA

Na Etapa 4, a formação de bioincrustação nas membranas sob condições dinâmicas de um sistema de osmose reversa foi avaliado em uma unidade de filtração tangencial em escala de bancada, descrito na Seção 3.3. Membranas molhadas (20 min em isopropanol 20%, lavadas e mantidas em água nanopura por 30 min) foram compactadas até o fluxo de permeado se estabilizar. O sistema foi operado à pressão de 27,8 bar, temperatura de 20 °C e vazão de alimentação 1 L/min. A bioincrustação foi avaliada utilizando um efluente secundário sintético (BAR-ZEEV et al., 2015) juntamente com *P. aeruginosa* na concentração de $2,5 \cdot 10^8$ células/L em 20 L (Tabela 1). Além de simular uma fonte alternativa de produção de água, o efluente secundário sintético possui sais e alimento, fornecendo condições ideais para o crescimento e proliferação de *P. aeruginosa* em longos períodos de análise e, assim, permitir a avaliação da propriedade antibioincrustante das membranas. O permeado era retornado ao reservatório para manter constante o volume e a concentração de sais. O efluente sintético com bactéria adicionada foi circulado por 45 h a temperatura ambiente e a bioincrustação foi avaliada pela redução do fluxo de permeado ao longo do tempo.

Tabela 1. Composição do efluente sintético secundário utilizado nos experimentos de bioincrustação dinâmica.

Composto	Concentração (mM)
NaCl	8
MgSO₄*7H₂O	0,15
NaHCO₃	0,5
CaCl₂*2H₂O	0,2
KH₂PO₄	0,2
NH₄Cl	0,4
Na₃C₆H₅O₇*2H₂O	0,6
Glicose	2,2

Fonte: Baseado em Bar-Zeev et al. (2015)

Após 48 h, as membranas foram coletadas e os biofilmes formados foram visualizados utilizando tomografia de coerência óptica (OCT) (GANYMEDE II, Thorlabs). OCT é um método de medição baseado na detecção das diferenças da extensão do caminho óptico. Ele incorpora uma fonte de luz de banda larga com um espectrômetro de alta velocidade para fornecer perfis de profundidade que podem ser adicionados a imagens transversais. Essas imagens transversais podem ser utilizadas para reconstruções de imagens tridimensionais. As membranas foram colocadas, com a superfície voltada para cima, em placas de petri contendo solução NaCl 0,9% com objetivo de manter a integridade dos biofilmes durante a análise, a qual foi feita imediatamente. De modo a manter a amostra esticada, foram alocados suportes nas bordas da membrana. Micrografias da sessão transversal das membranas foram registradas em quatro regiões distintas e quantificadas pelo software ImageJ. Imagens 3D também foram registradas para avaliação da dispersão e formato do biofilme em cada membrana.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS E NP-AL

4.1.1 Caracterização morfológica

As micrografias de FESEM da seção transversal da polissulfona apresentam a formação de um substrato com uma espessura média de $109,45 \pm 0,18 \mu\text{m}$ e com uma típica estrutura assimétrica composta de uma fina camada densa na superfície e uma subcamada de macro poros longitudinais (Figura 17A). A superfície da polissulfona apresentou microporos com em média $0,49 \pm 0,13 \mu\text{m}$ de diâmetro (Figura 17B), e uma a densa camada fina, que facilitou a formação de uma cobertura contínua de polidopamina sobre a superfície da membrana, como demonstrado na Figura 17C. Foram observados alguns nanoagregados de polidopamina ($\sim 50 \text{ nm}$), os quais são fortemente ligados com a camada de polidopamina por grupos catecol (ZHANG et al., 2013). O recobrimento de polidopamina foi utilizado para ancorar NP-AL no suporte antes da polimerização interfacial.

As membranas modificadas pela formação in situ de NP-AL a baixa, média e alta concentrações de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ são visualizadas nas micrografias de FESEM da Figura 17D. A formação das NP-AL foi observada pela presença de estruturas com formato de esfera na camada de polidopamina, as quais aumentam em número com o aumento da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Ainda, na análise de EDX foi constatado que a porcentagem atômica de alumínio também aumenta com o aumento do precursor (Figura 17E). Diferenças no tamanho e dispersão das NP-AL na camada polidopamina também foram observadas com o aumento de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. O diâmetro médio das partículas foram de $67,2 \pm 29,5$, $55,0 \pm 21,5$ e $121,5 \pm 101,2 \text{ nm}$ para ML, MM, e MH, respectivamente (Figura 17F). Verificou-se que a concentração média de NP-AL, ou seja, a MM permitiu a formação do suporte de nanopartículas de menor e mais homogêneo tamanho, além de mais bem distribuídas.

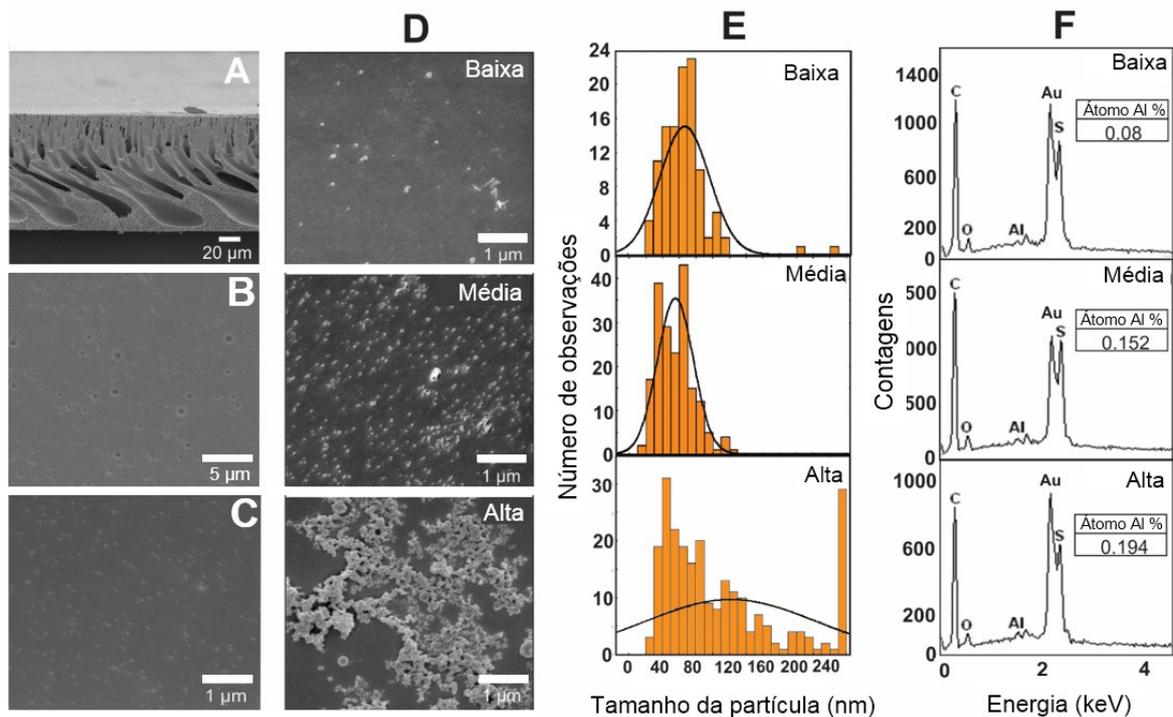
A similaridade entre a distribuição de nanoagregados de polidopamina e NP-AL em média concentração (Figura 17C e 17D) sugere que os nanoagregados tiveram influência na formação de NP-AL. Diversos estudos identificaram nanoagregados de polidopamina como sítios de ancoramento para a formação de nanopartículas (YANG et al., 2016; ZHU et al., 2016). A polidopamina facilita a formação de NP-AL pela interação entre Al^{3+} , o qual está em solução à pH 3,5, com os negativamente carregados grupos catecol presentes em alta densidade nos nanoagregados de polidopamina (JIANG et al., 2014; SIKORA; MCBRIDE, 1989). Estes

formam fortes ligações coordenadas, porém, é uma reação lenta que requer um longo tempo de contato (BALL et al., 2011; ZHANG et al., 2013).

Neste trabalho, a formação de NP-Al foi baseada em duas etapas que envolveu a adsorção e redução *in situ* do precursor da NP-Al. Primeiro, a solução $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foi colocada em contato com a superfície da polidopamina para a adsorção de Al^{+3} . Em seguida, um agente redutor (NaBH_4) foi adicionado para acelerar a formação de NP-Al *in situ* (SUBAIR et al., 2016). Com concentrações mais elevadas de Al^{+3} em solução há mais chances aderirem aos grupos catecol, o que resultaria na formação de mais NP-Al na superfície da polidopamina (ZHU et al., 2017). Entretanto, na maior concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ testada a membrana apresentou agregados de NP-Al de diferentes tamanhos (Figure 1F).

Manter o controle do tamanho e morfologia das partículas para modificação de membranas é um grande desafio quando envolve óxidos metálicos devido às características de elevada energia de superfície e tendência à aglomeração (MARÍA ARSUAGA et al., 2013; MAXIMOUS et al., 2010). Diversos trabalhos testaram algumas técnicas a fim de melhorar a dispersão dessas nanopartículas na poliamida como a adição de estabilizantes (YIN; ZHU; DENG, 2016) e modificação da superfície das nanopartículas (RAJAEIAN et al., 2013). Neste trabalho, controlando a concentração de precursores de NP-Al em valores baixos e médios foi possível limitar a agregação de NP-Al na camada de polidopamina neste trabalho.

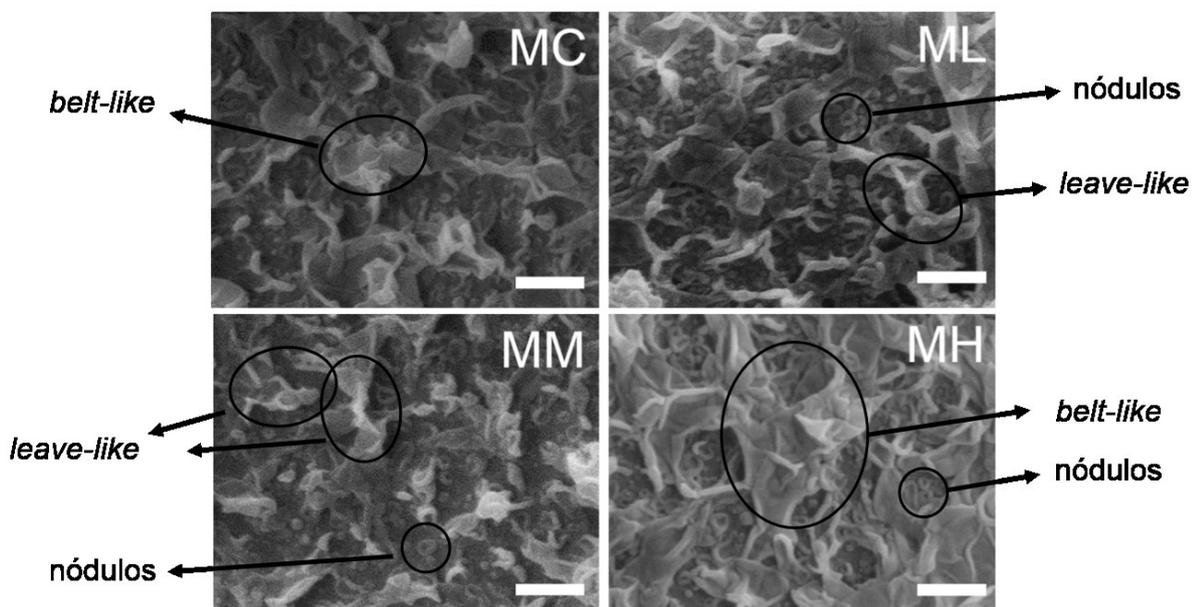
Figura 17. Caracterização da membrana suporte, recobrimento de polidopamina e NP-Al formada sobre a camada de polidopamina. (A-F) micrografias de FESEM da (A) sessão transversal do suporte de polissulfona, superfície da (B) polissulfona, do (C) recobrimento de polidopamina, da (D) NP-Al na superfície da polidopamina em baixa, média e elevada concentração. (E) Curva Gaussiana mostrando a distribuição de NP-Al das imagens D e (F) correspondentes espectros de EDX confirmando a formação de NP-Al.



O suporte de polissulfona com a superfície recoberta de polidopamina, com e sem NP-Al, foi utilizado para a polimerização interfacial da camada de PA. Na Figura 18 apresenta-se a micrografia da superfície da poliamida com uma morfologia típica *ridge-and-valley*, sendo observado pequenos nódulos com largas estruturas *belt-like* formada pela sobreposição e junção de estruturas *leave-like* da poliamida (Ma et al., 2019). Entre os diversos estudos de formação da poliamida, a estrutura morfológica da poliamida pode apresentar diferenças nas extensões, junções, na altura e densidade dos picos de suas estruturas que compõem a superfície rugosa (GOODYER; GOODYER, 2018). Essa variação na formação dessas estruturas é altamente dependente do sensível processo de polimerização interfacial, o que inclui concentrações dos monômeros, tempo de reação, temperatura, remoção do excesso de MPD antes da reação com TMC, características do suporte, etc.

A morfologia da camada de poliamida formada sobre as NP-Al apresentou diferenças na largura e comprimento dessas protuberâncias. ML mostrou mais nódulos e menos estruturas *belt-like*. Por outro lado, na maior concentração de NP-Al aplicada (MH), as características *belt-like* se tornaram mais largas e mais interconectadas. Importante notar a ausência de estruturas *belt-like* em MM, onde a camada de poliamida apenas mostra maiores estruturas *leave-like* e a presença de nódulos mais visíveis comparada com as demais membranas.

Figura 18. Micrografias de FESEM da superfície das membranas identificando as estruturas e mostrando a diferença morfológica da poliamida formada sobre a intercâmara de NP-Al em diferentes concentrações. Barra de escala: 500 nm.



Pela análise de AFM foi observado que à medida que a concentração de NP-Al na intercâmara aumentou, a rugosidade da superfície da poliamida também aumentou (Figura 19). Uma possível explicação é a diferente morfologia da superfície da intercâmara resultantes das quantidades, tamanho e dispersão das NP-Al, as quais conferiram rugosidade, especialmente em MH, onde a agregação das NP-Al ocorreu, tenha resultado na rugosidade da camada de poliamida. Diferente dos resultados de Ma et al. (MA et al., 2019b), neste trabalho, a característica mais lisa das estruturas *belt-like* não resultou no decréscimo da rugosidade da superfície. Tal discrepância, provavelmente decorre da baixa interconexão entre as estruturas

belt-like, as quais não cobriram a superfície o suficiente e resultou em picos de poliamida formados por estruturas *belt-like* isoladas que resultaram no aumento da rugosidade.

Os perfis da superfície (Figura 19A) dão uma ideia de como as estruturas da superfície estão verticalmente apresentadas. Picos mais altos são observados em MM e MH, os quais estão relacionados com *leave-like* e *belt-like* estendidos, respectivamente, como uma consequência da intercamada de NP-Al. A presença de picos de poliamida em MH resultou em valores mais elevados dos parâmetros de rugosidade R_q , R_a e R_{max} (Figura 19B). O aumento na rugosidade foi estatisticamente diferente do controle (MC) apenas para MH. Entretanto, uma tendência pode ser observada entre a quantidade de NP-Al na intercamada e a rugosidade da superfície da poliamida formada sobre o suporte. Imagens 3D representativas de diferentes superfícies de membranas adquiridas pela análise de AFM estão apresentadas na Figura 20.

Figura 19. (A) Perfis topográficos da superfície de poliamida das membranas controle (MC) e com intercamada de NP-Al (ML, MM e MH) pela técnica de AFM; e (B) Parâmetros de rugosidade: média quadrática (R_q) e aritmética (R_a) das alturas dos perfis e máxima distância vertical, dividido por 10 ($R_{m\acute{a}x}/10$), do perfil topográfico de MC, ML, MM e MH.

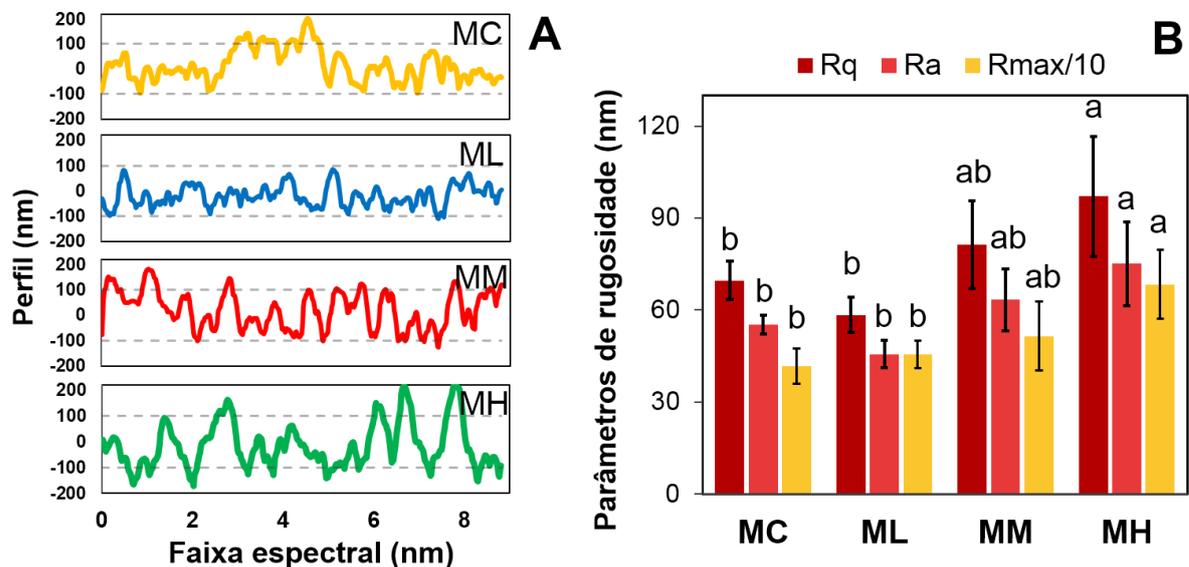
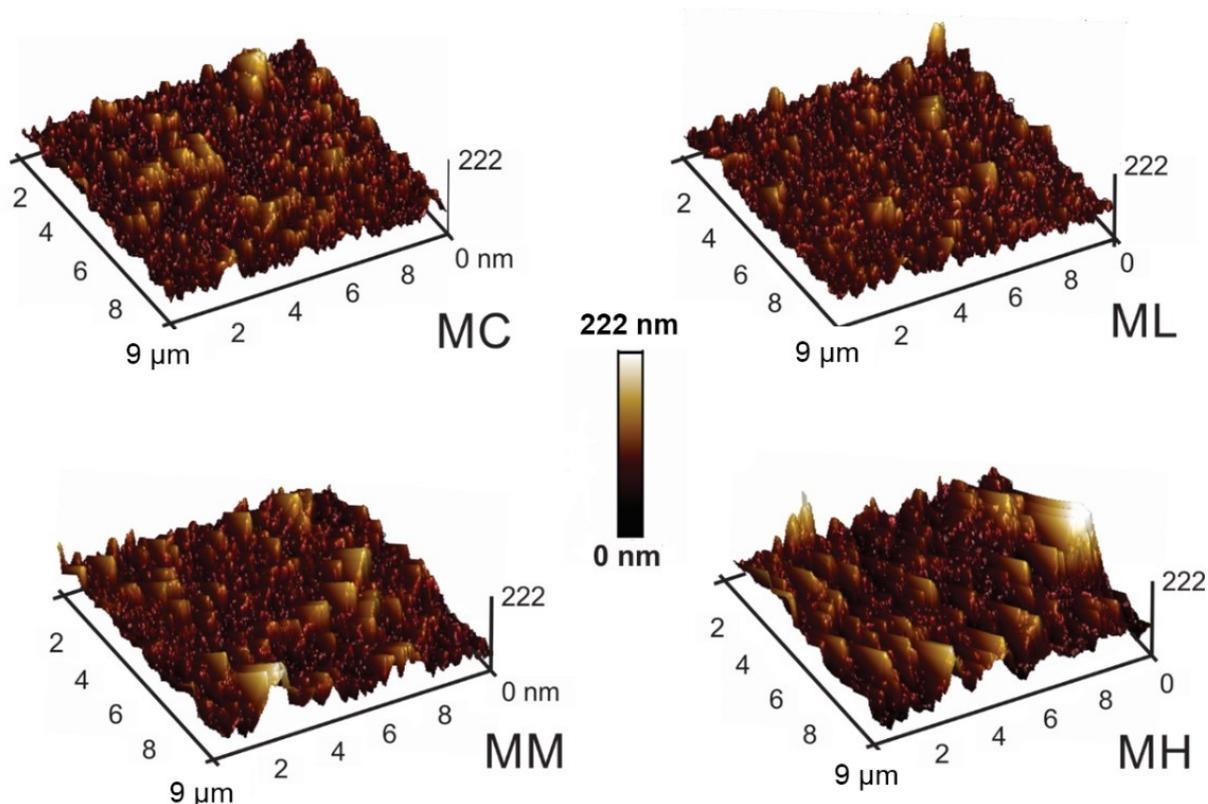


Figura 20. Imagens 3D representativas de AFM da superfície das membranas (9 x 9 μm).



4.1.2 Caracterização físico-química da superfície das membranas

A mudança na morfologia da poliamida pode indicar mudanças nas propriedades físico-químicas da camada seletiva. Portanto, as membranas foram caracterizadas para elucidar como a adição de NP-Al modifica as propriedades da superfície da membrana. A análise de FTIR foi utilizada para caracterizar a estrutura química de cada camada da membrana produzida e o XPS foi realizado determinar a estrutura química da superfície da poliamida da membrana controle e da poliamida formada sobre a intercamada de NP-Al.

Os espectros de FTIR-ATR do suporte de polissulfona, do recobrindo de polidopamina, da intercamada de NP-Al e do filme fino de poliamida estão apresentados na Figura 21A. Em função da profundidade de penetração do FTIR (1-3 μm) e elevada espessura da polissulfona em comparação com as outras camadas da membrana, o espectro de FTIR mostra bandas dominantes da polissulfona, como: 1150 cm^{-1} (estiramento simétrico O=S=O), 1250 cm^{-1} (estiramento assimétrico C-O-C), 1290 cm^{-1} (estiramento S=O), 1325 cm^{-1} (estiramento assimétrico O=S=O), 1405 cm^{-1} (estiramento C=C de anél aromático), 1488 cm^{-1} (estiramento

$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$) e 1600 cm^{-1} (estiramento simétrico e assimétrico $\text{C}=\text{C}$) (EMADZADEH et al., 2014).

Em ambos os espectros de polidopamina e NP-Al não foram observadas suas bandas características após a formação da intercamada em todas as concentrações de NP-Al. As bandas de absorção características da polidopamina são em aproximadamente 1610 cm^{-1} referentes ao estiramento de anéis aromáticos e deformação angular de N-H e em 3400 cm^{-1} atribuída aos grupos catecol -OH e N-H (HUANG et al., 2016). Já as bandas características das NP-Al são identificadas em torno de 1600 cm^{-1} (Al-O) e 3400 cm^{-1} (estiramento -OH) (MEHRNIA; MOJTAHEDI; HOMAYOONFAL, 2015). Estes resultados são similares a reportados em outros trabalhos (HUANG et al., 2016; SIANIPAR et al., 2016) e podem ser atribuídos à baixa quantidade de NP-Al e a camada muito fina de polidopamina comparados com o suporte de polissulfona, bem como à sobreposição da banda em $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ da polidopamina e NP-Al com a banda $\text{C}=\text{C}$ da polissulfona, também à 1600 cm^{-1} . É importante notar que o recobrimento de polidopamina foi observado pela coloração mais escura adquirida pela membrana e pelo total recobrimento dos poros da superfície da polissulfona enquanto que a presença de NP-Al foi confirmada por MEV e EDX como mostrado na Figura 17.

Após a polimerização interfacial, a formação da poliamida resultou na aparição de suas bandas características em 1546 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , os quais correspondem ao estiramento da amida II, vibrações do núcleo do anel aromático e estiramento vibracional da $\text{C}=\text{O}$ da amida I, respectivamente, confirmando a formação do filme fino de poliamida conforme a reação da Figura 22. Na região de aproximadamente 3400 cm^{-1} verifica-se a banda larga, possivelmente uma região de sobreposição da contribuição das bandas do estiramento O-H, dos grupos carboxila, e do NH associado em amida secundárias da PA (BAEK et al., 2017).

Nos espectros de MC, ML, MM e MH (Figura 21B) é possível observar que nas membranas com NP-Al incorporadas não há mais a banda correspondente ao estiramento do $\text{C}=\text{O}$ do ácido carboxílico (1710 cm^{-1}) e que a banda larga em 3400 cm^{-1} (O-H e NH) ficou menos intensa em comparação com o controle. Esta redução destas bandas é um indicativo da redução de grupos carboxilas e conseqüente aumento da reticulação. Ainda, a redução da intensidade dos espectros das membranas modificadas e o possível aumento da reticulação sugerem a formação de uma camada de poliamida densa e fina.

Figura 21. Espectro de FTIR identificando grupos funcionais de (A) camada das membranas preparadas: polissulfona, polidopamina, NP-Al (12,5 mM) e poliamida (PA); e (B) das membranas MC, ML, MM e MH na faixa entre 650-4000 cm^{-1} .

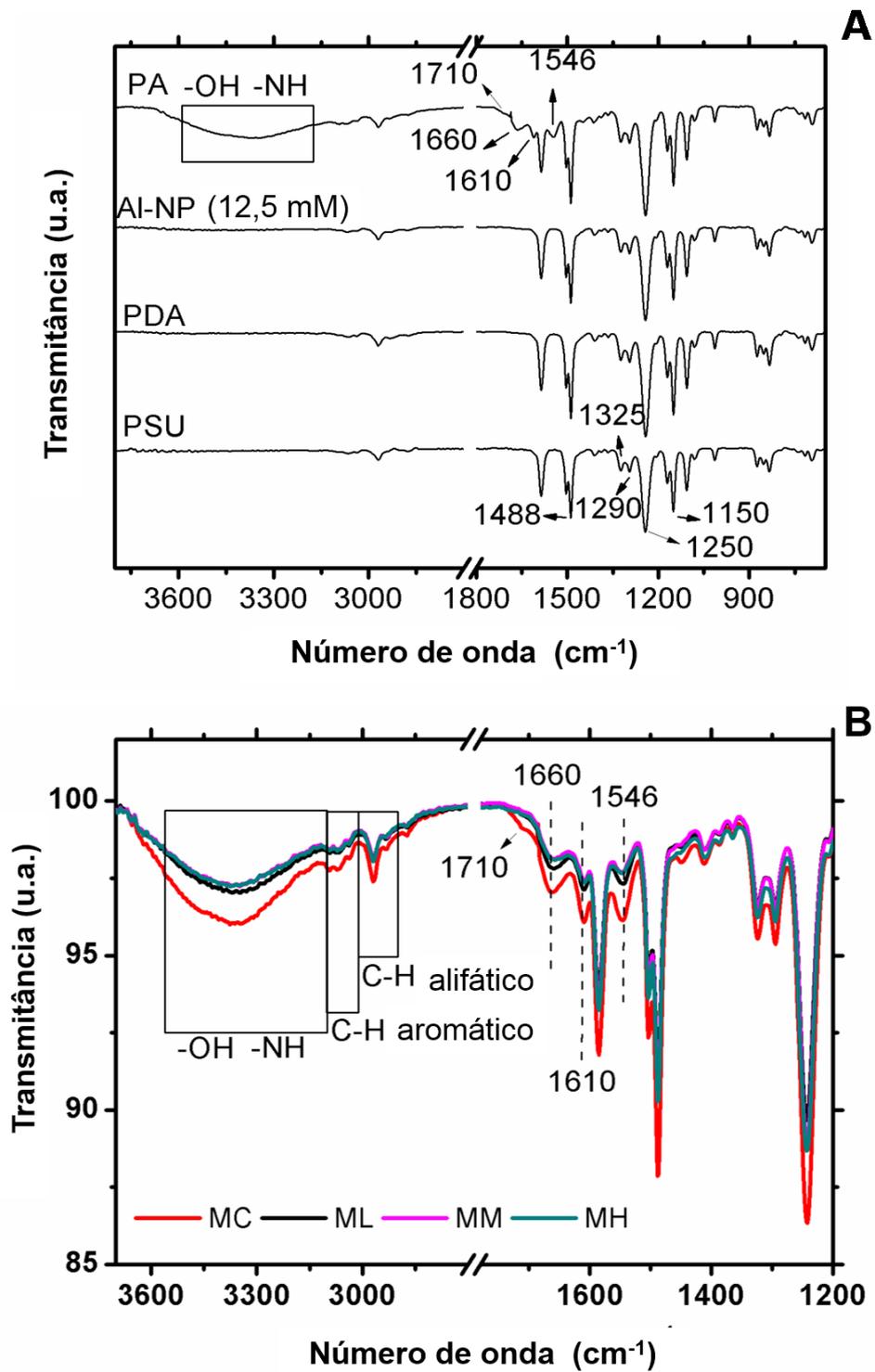
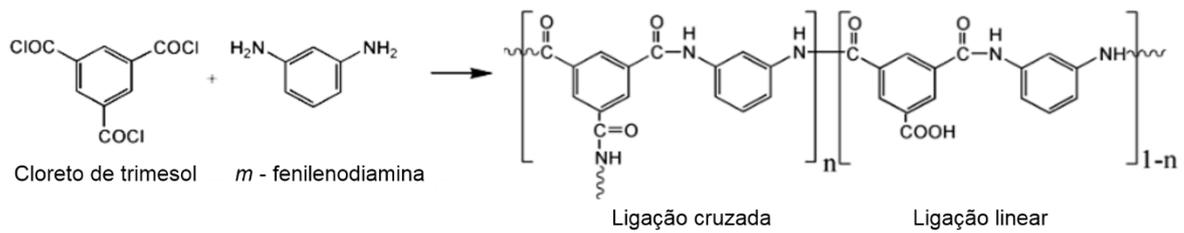
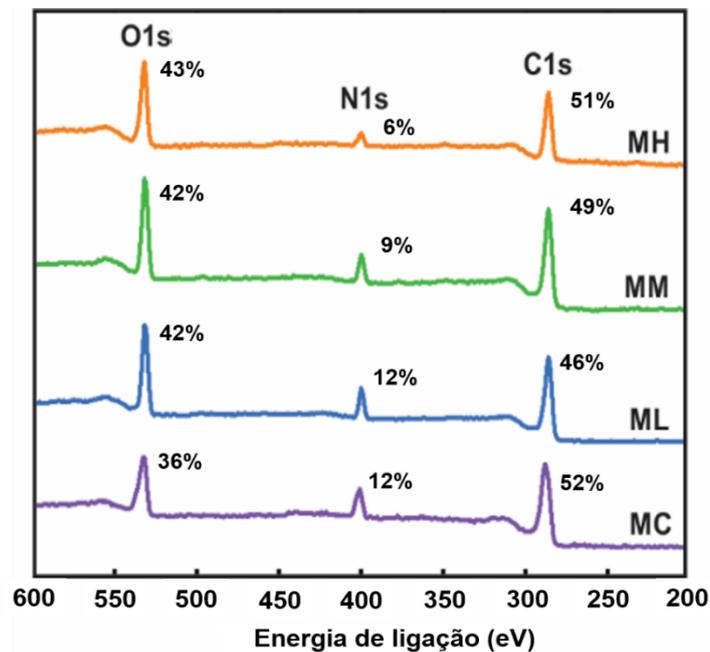


Figura 22. Polimerização interfacial da poliamida pela reação entre cloreto de trimesol (TMC) e *m*-fenilenodiamina (MPD), formando ligações cruzadas e lineares.



A mudança química da estrutura da poliamida pela adição da intercâmara de NP-Al também foi analisada por XPS. No espectro de varredura foram observadas as bandas de oxigênio (O1s, ~532 eV), nitrogênio (N1s, ~400 eV) e carbono (C1s, ~285 eV), sendo os elementos presentes na poliamida (Figura 23). Informações detalhadas da composição atômica e ligações químicas estão apresentadas no APÊNDICE E.

Figura 23. Composição de elementos químicos da superfície das membranas por espectro de varredura de XPS.



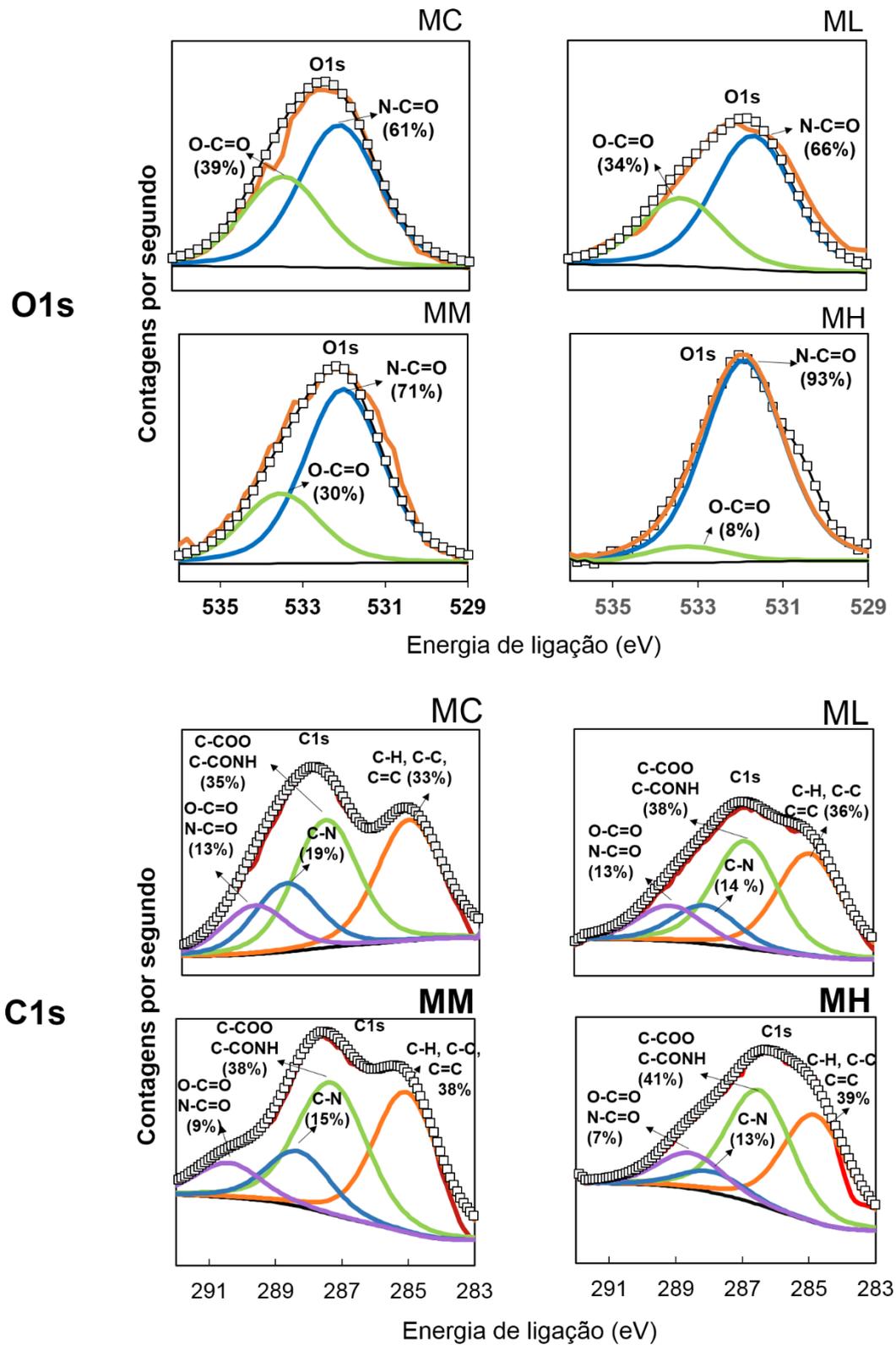
A deconvolução da banda O1s mostra a presença dos grupos N-C=O e O-C=O, formados a partir da reação do grupo cloreto de acila do TMC com MPD e com água, respectivamente, característicos da poliamida (Figura 24). Quanto maior a razão de N-C=O/O-C=O, maior o grau de reticulação. O aumento das NP-Al incorporadas resultou na diminuição da proporção do grupo carboxila (533,1 eV) de 38,8% em MC para 33,8%, 28,8% e 7,5% em

MH, respectivamente, confirmando a diminuição de grupos carboxila e o aumento da reticulação observados na análise de FTIR.

O aumento da reticulação pode ser explicado pela elevada hidroflicidade das NP-AI (MEHRNIA; MOJTAHEDI; HOMAYOONFAL, 2015) podem reter mais moléculas de MPD na superfície e diminuir a difusão do monômero de amida para a fase orgânica durante o processo de polimerização interfacial. O aumento de MPD na intercamada aumenta relação MPD/TMC e aumenta a viabilidade de MPD reagir com TMC, formando uma camada mais densa e reticulada. Ainda, a difusão mais lenta do MPD pode formar uma camada mais fina (DAI; LI; WANG, 2020; WU et al., 2019). Dai et al. (2020) em sua revisão de literatura sobre intercamadas na formação de PA, reportaram que a espessura média da poliamida com a intercamada é tipicamente mais que 60% menor que as das membranas convencionais, o que pode contribuir para maior permeabilidade de água.

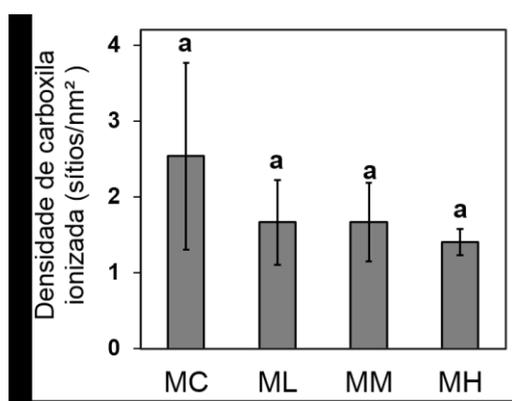
Tais resultados podem ter importante implicações quanto à propensão à incrustação na superfície da PA. Estudos mostram que a densidade de grupos carboxílicos na superfície de membranas, os quais são resultado da hidrólise de grupos de cloreto de acila que não reagiram durante a polimerização interfacial, tem influência na propensão à incrustação em membranas TFC-PA (LI; ELIMELECH, 2004; MO et al., 2011). Na presença de íons de cálcio, os quais são comuns em efluentes secundários, grupos carboxila da superfície da membrana podem formar ligações de cálcio com incrustantes orgânicos, bactéria e EPS, aumentando a adesão destes na superfície da membrana (MO et al., 2012; XIE et al., 2015).

Figura 24. C1s e O1s espectros, identificando a redução de ácidos carboxílicos na camada de poliamida com o aumento de NP-Al na intercamada.



Devido a importância da densidade de grupo carboxila na incrustação da membrana de PA, foi provida uma confirmação adicional da redução do grupo carboxila por um teste quantitativo baseado na afinidade da prata (Ag) com grupo carboxila e na quantificação da Ag por ICP-MS, após contato com a superfície da membrana e posterior eluição (CHEN et al., 2017). Embora as quantidades de grupo carboxila das diferentes membranas não apresentaram diferença significativa, foi verificada uma tendência em todas as réplicas, as quais confirmam o decréscimo da densidade de grupos carboxila, decaindo em média de 2,54 sítios/nm² em MC para 1,4 sítios/nm² em MH, que foi a maior concentração de NP-Al aplicada (Figura 25).

Figura 25. Confirmação da redução de grupos carboxila por método quantitativo (sítios/nm²) baseado na afinidade da prata com grupo carboxila, quantificação de prata por ICP-MS após contato com a superfície da membrana e eluição dos íons. Letras minúsculas indicam significância estatística (diferentes letras representando diferença estatística) ($p < 0,05$), determinada por One-way ANOVA (post hoc Tukey).



Quanto à carga da superfície, determinada pelo potencial zeta, todas as membranas apresentaram carga negativa e não houve diferença significativa entre as membranas no pH de 6,5 analisado, com valores de -9,8 mV, -9,97 mV, -10,28 mV e -9,29 mV, para MC, ML, MM e MH, respectivamente. Já as cargas dos incrustantes encontrados na literatura são de -26 mV para *P. aeruginosa* (GRASSO et al., 1996) e -31 mV para BSA (AZARI; ZOU; CORNELISSEN, 2014), sendo que mais próximo os valores de potencial zeta da superfície das membranas com os valores dos incrustantes, maior a repulsão.

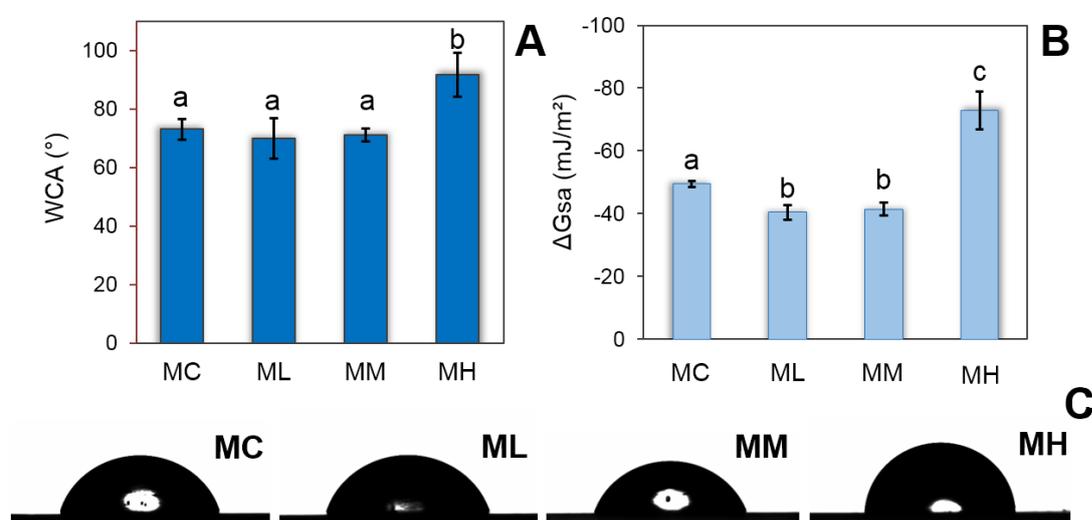
A mudança na composição química da superfície induzida pelas NP-Al afetou as propriedades da superfície da membrana associada com a hidrofobicidade e energia livre de

superfície. Estas propriedades são conhecidas por estarem associadas a propensão de proteínas e bactérias aderirem à superfície, causando incrustação (RICE et al., 2018; SONG et al., 2020). O ângulo de contato entre uma gota de água séssil e a superfície da membrana (WCA) é um método muito utilizado como indicativo da hidrofiliicidade. Na Figura 26 são apresentados os valores médios de WCA de seis pontos da superfície de cada membrana. O WCA da superfície de MC foi de $73,0^\circ \pm 3,5$, o qual é relativamente hidrofóbico mas consistente com o WCA de membranas de poliamida produzidas em laboratório reportado pela literatura (LU et al., 2013; PANG; ZHANG, 2017).

Apenas na maior concentração de NP-Al (MH) a incorporação da intercamada de NP-Al resultou na variação do WCA, tornando mais hidrofóbico ($89,9^\circ \pm 5,7$). Devido ao WCA ser influenciado pela rugosidade da superfície, conforme foi demonstrado na análise de AFM que demonstrou as mudanças superficiais para as diferentes concentrações de Al-NP. A hidrofiliicidade/hidrofobicidade das diferentes membranas foi confirmada pela determinação da energia livre de superfície de coesão (ΔG_{sa}) (Equação 5). A ΔG_{sa} utiliza parâmetros da tensão da superfície corrigidos pelo fator de correção da rugosidade (r) em seu cálculo (Equações 2 e 3). O sinal e a magnitude de ΔG_{sa} é uma medição quantitativa da estabilidade da superfície da membrana e de incrustantes, separadamente, em água (BRANT; CHILDRESS, 2004). Quando ΔG_{sa} é positiva, a superfície é considerada hidrofílica, enquanto que quando negativa é considerada hidrofóbica (AZARI; ZOU; CORNELISSEN, 2014; BRANT; CHILDRESS, 2004). Os valores resultantes de ΔG_{sa} mostram que todas as membranas possuem superfícies hidrofóbicas. Entretanto, há um decréscimo na hidrofobicidade em ML e MM com ΔG_{sa} de $-40,4$ e $-41,3$ mJ/m^2 , respectivamente, enquanto que MC apresentou ΔG_{sa} de $-49,4$ mJ/m^2 . Dessa forma, similarmente aos resultados de WCA, a elevada concentração de NP-Al na intercamada de MH resultou no aumento da hidrofobicidade, com ΔG_{sa} de -71 mJ/m^2 , ao passo que, os incrustadores *P. aeruginosa* e BSA são considerados hidrofílicos baseado nos valores positivos de ΔG_{sa} de $21,6$ e $24,5$ mJ/m^2 , respectivamente. Quanto mais próximos os valores ΔG_{sa} da membrana com o ΔG_{sa} dos incrustantes, menor a afinidade química para ocorrer a adesão. A incorporação de uma intercamada hidrofílica é uma estratégia comum para melhoria da hidrofiliicidade da superfície da PA, apesar dos mecanismos ainda não serem totalmente compreendidos (LI et al., 2019; YANG et al., 2019). O aumento da hidrofiliicidade em ML e MM pode ser atribuído à natureza hidrofílica das NP-Al (PANG et al., 2011; SAFARPOUR; KHATAEE; VATANPOUR, 2015). Por outro lado, quando a concentração de NP-Al aumenta

e são formados aglomerados, a poliamida se torna mais rugosa e as estruturas *belt-like* podem prender bolsas de ar em sua estrutura e reduzir a molhabilidade da superfície (RICE et al., 2018). Assim, para uma boa molhabilidade da superfície das membranas modificadas com NP-Al, as NP-Al devem ser formadas de modo a evitar aglomeração.

Figura 26. Hidrofilicidade das membranas apresentada por (A) WCA, no qual, quanto menor o ângulo de contato, mais hidrofílica é a superfície, e (B) ΔG_s , no qual, quanto menos negativa a energia livre, mais hidrofílica é a superfície. (C) Imagens da gota séssil de água formada sobre a superfície de cada membrana.

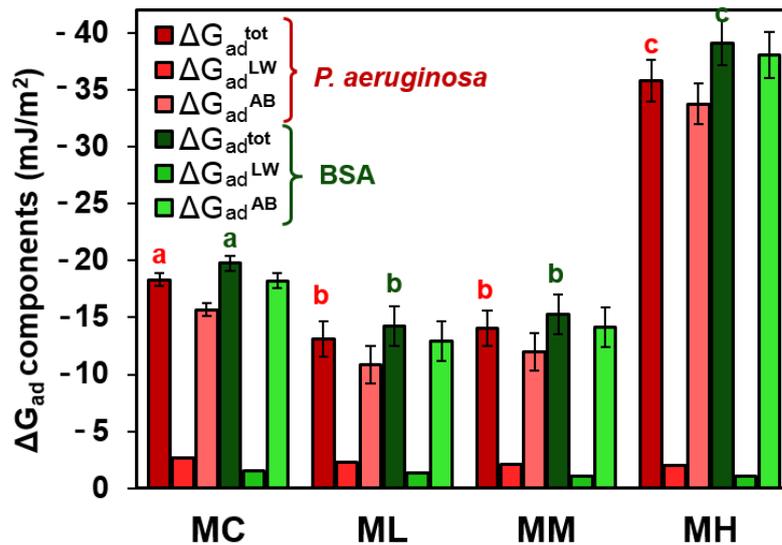


Pelo ângulo de contato de líquidos padrões (DI, água nanopura e EG), a força termodinâmica de interação entre a superfície da membrana e o incrustante podem ser determinados pelo cálculo da energia livre de superfície de adesão (ΔG_{ad}), a qual considera as energias Liftshitz-van der Waals (ΔG_{ad}^{LW}) e ácido-base de Lewis (ΔG_{ad}^{AB}) de adesão da superfície entre membrana, incrustante e água (ZHANG et al., 2019). Dois tipos de incrustantes modelo foram considerados para avaliação da propensão à incrustação das diferentes membranas: a bactéria *P. aeruginosa* na formação de bioincrustação em membranas e a proteína BSA na formação de incrustação orgânica (LEE et al., 2017; SÁNCHEZ, 2018).

Na Figura 27 estão apresentadas a energia livre de superfície de adesão total (ΔG_{ad}^{tot}) e a contribuição dos componentes ΔG_{ad}^{LW} e ΔG_{ad}^{AB} . A adição de NP-Al para formar a intercâmara em ML e MM resultou em uma ΔG_{ad}^{tot} menos negativa comparado com o controle, o que indica um decréscimo na atração entre a superfície da membrana e ambos incrustantes,

bactéria e proteína (WU et al., 2018). Por outro lado, o elevado aumento na negatividade de ΔG_{ad}^{tot} de MH sugere que a membrana está mais propensa à incrustação quando a concentração de NP-Al é mais elevada. Ainda, a força de adesão das membranas está principalmente associada às interações ácido-base.

Figura 27. Energia livre de superfície de adesão (ΔG_{ad}) entre a superfície da membrana e incrustadores, *P. aeruginosa* e BSA (quanto mais negativo o valor de ΔG_{ad} , maior a atração).



Os parâmetros de tensão da superfície das membranas, incrustantes e água, calculados estão expostos na Tabela 2. Todas as membranas são consideradas polares devido a presença de ambas as forças polar γ^{LW} e apolar γ^{AB} (VAN OSS, 1993). Apesar de apresentarem maiores valores de γ^{LW} comparado com γ^{AB} , os resultados de ΔG_{ad} indicam as interações ácido-base de Lewis como a força predominante na adesão de incrustantes nas membranas. Estudos anteriores também demonstraram que as funcionalidades de doador (-) e receptor (+) de elétrons, as quais integram o γ^{AB} como $\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-}$, foram determinantes na incrustação de superfícies polares (SONG et al., 2020; ZHANG et al., 2020a, 2019).

A presença de mais grupos funcionais doadores de elétrons em ML e MM (7,7 e 7,1 mN/m, respectivamente) comparado com MC (5,1 mN/m) aumentou o parâmetro γ^- e, conseqüentemente, aumentou a interação com γ^+ da água (25,5 mN/m). A maior interação com a água forma uma barreira energética que previne a adesão de *P. aeruginosa* e BSA, os quais não possuem insignificante γ^+ para interagir (VAN OSS, 1993). Por outro lado, MH apresenta

grupos doadores de elétrons quase nulos, o que reduz a interação com a água e favorece a interação entre seus grupos aceptores de elétrons (1,7 mN/m) com os grupos doadores de elétrons da *P. aeruginosa* e BSA (39,5 mN/m). Isso resulta em um considerável aumento da ΔG_{ad} em MH comparado com as outras membranas. Ainda, *P. aeruginosa* e BSA são monoplares com similar funcionalidade de doador de elétrons ($\gamma^+ \approx 0$; $\gamma^- = 39,5$ mN/m), o qual está correlacionada com similares valores de ΔG_{ad} . Esses resultados exaltam a importância do papel da hidrofiliçidade, representado pelo γ^- , nas interações membrana/água/incrustadores.

Tabela 2. Características termodinâmicas da superfície das membranas, incrustantes (*P. aeruginosa* e BSA) e água. Tensão superficial de Lifshitz-van der Waals (mN/m) (γ^{LW}), tensão superficial ácido-base de Lewis (γ^{AB}), componente acceptor de elétrons da tensão superficial (γ^+) e componente doador de elétrons da tensão superficial (γ^-) e tensão superficial total (γ^{tot}).

	γ^{LW} (mN/m)	γ^{AB} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	γ^{tot} (mN/m)
MC	38,4	4,6	1,1	5,1	43,1
ML	35,8	5,5	1,0	7,7	41,3
MM	34,5	5,4	1,1	7,1	39,9
MH	34,1	1	1,7	0,2	35,1
<i>P. aeruginosa</i> *	30,7	5,8	0,2	39,5	36,4
BSA*	26,7	0	0	39,5	26,7
Água*	21,8	51,0	25,5	25,5	72,8

*Dados da literature (GRASSO et al., 1996; KIM; HOEK, 2007; VAN OSS, 1993)

4.2 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

As mudanças físico-químicas da superfície da poliamida podem afetar as propriedades de transporte da membrana com a permeabilidade e rejeição de sais, chamados de os parâmetros de eficiência das membranas. Na Figura 28 verifica-se a filtração de solução de NaCl em ensaio preliminar realizado em sistema de filtração direta à 8 bar (Figura 28A) e em sistema de filtração direta à 15,5 bar (Figura 28B).

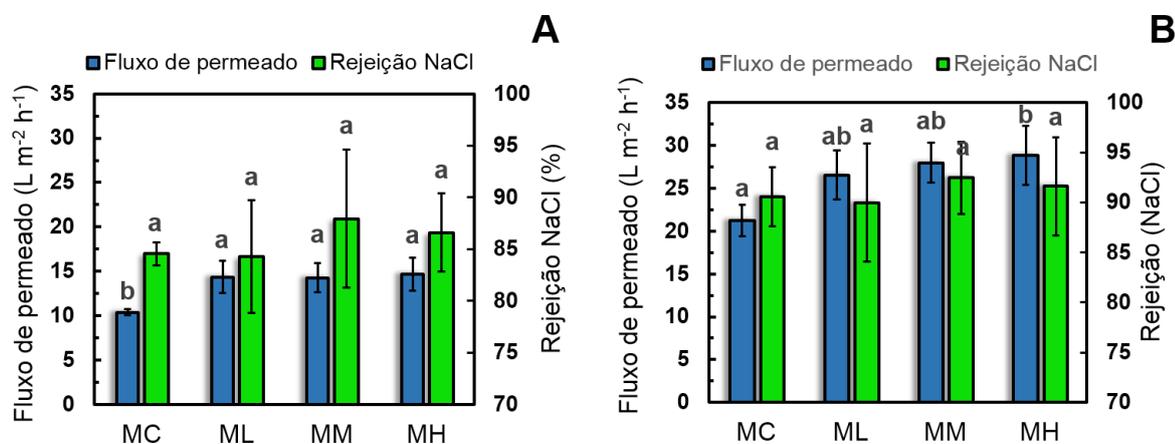
No ensaio preliminar as membranas com as NP-Al como intercâmara apresentaram um aumento no fluxo de água de ~39% comparado com o controle de 10,4 L m⁻² h⁻¹ para 14,3-14,7 L m⁻² h⁻¹ para as membranas modificadas e a rejeição de NaCl não apresentou diferença estatística entre todas as membranas (~86%). O ensaio no sistema de filtração tangencial seguiu a mesma tendência do ensaio de filtração direta, porém com o fluxo de permeado e a rejeição

de NaCl mais elevados. O fluxo em 15,5 bar aumentou para 21,2 L m⁻² h⁻¹ para MC e 26,5-28,9 L m⁻² h⁻¹ para as membranas modificadas. Apesar da diferente pressão aplicada, a permeância apresentou valores muito semelhantes entre os sistemas, de 1,3 e 1,8 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ para MC e MH respectivamente. Estes valores condizem a permeância de membranas de osmose reversa de diversos trabalhos apresentados na revisão de Zhao et al. (2020). O aumento do fluxo de permeado em membranas modificadas com NP-Al pode ser em função de diversos fatores apresentados anteriormente como o aumento da rugosidade (aumento da área superficial, principalmente para MH), menor espessura da camada facilitando a passagem do permeado, maior afinidade química com a água, representada pela hidrofiliicidade e energia livre de coesão (apenas para ML e MM) (WANG et al., 2020; WU et al., 2019; YANG et al., 2020).

A rejeição de NaCl não é estatisticamente diferente entre as membranas e aumentou em média $5,3 \pm 0,7\%$ do sistema de filtração direta para o sistema de filtração tangencial, atingindo uma média de $91,2 \pm 1,1\%$. Este valor está um pouco abaixo da maioria das membranas encontradas na literatura (>95%) (XIE et al., 2012; ZHAO et al., 2020), mas condizente com alguns trabalhos com membranas preparadas em laboratório nas mesmas condições de concentração de NaCl e pressão aplicada (EMADZADEH et al., 2015; RAO et al., 2003). A maior rejeição do sistema por filtração tangencial pode ter ocorrido por dois fatores: (i) “efeito de diluição”, a maior pressão aumenta o fluxo de água enquanto que o fluxo de íons permanece inalterado (ZHAO et al., 2012); e (ii) o fluxo do sistema tangencial diminui a polarização por concentração, a qual pode reduzir a eficiência de rejeição pelo acúmulo de sais na superfície da membrana (LUO; WAN, 2013).

A reticulação da poliamida também está associada ao fluxo de permeado e à rejeição de sais, quanto maior a reticulação menor o fluxo e maior a rejeição devido a formação de cadeias mais fechadas (EMADZADEH et al., 2014; GHOSH et al., 2008). Porém, o aumento da reticulação nas membranas com NP-Al, apresentado nas análises de FTIR e XPS, não resultaram na diminuição do fluxo e no aumento da rejeição. A retenção e difusão mais controlada de MPD na polimerização interfacial da poliamida pode ter contribuído para a redução da espessura da PA, a qual aumentou o fluxo, e manteve a rejeição pelo aumento da reticulação (WU et al., 2019).

Figura 28. Propriedade de transporte das membranas. Fluxo de permeado ($L m^{-2} h^{-1}$) e rejeição de NaCl (%), 2000 mg/L, em (A) filtração direta a 8 bar e (B) filtração tangencial a 15,5 bar.



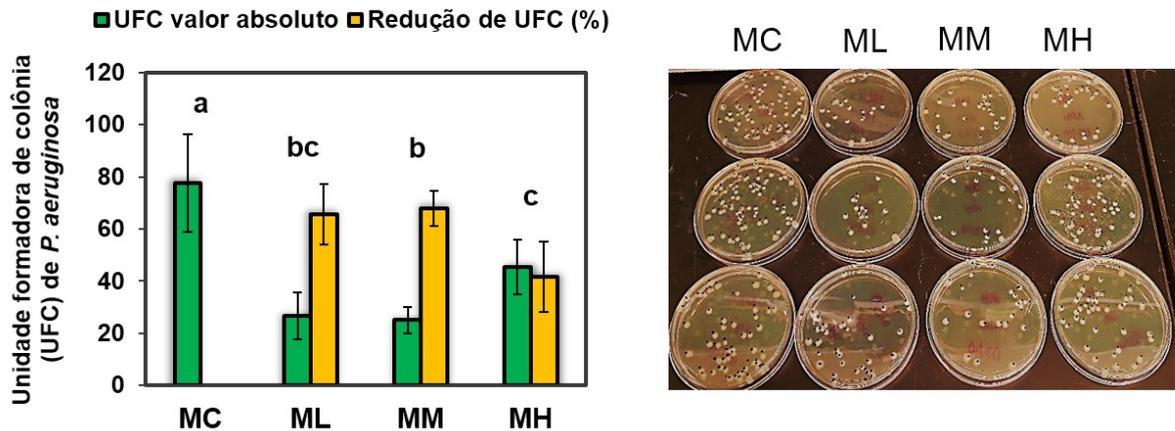
4.3 PROPRIEDADES ANTIADESIVA DE BACTÉRIA E VIABILIDADE CELULAR

4.3.1 Adesão de bactérias e viabilidade celular

O efeito da intercamada de NP-Al na adesão de bactérias foi avaliado experimentalmente por dois métodos quantitativos, (i) UFC de *P. aeruginosa* e (ii) marcação das células vivas e mortas seguido de observação por microscopia de epifluorescência. Ambos os métodos possuíram tempo de contato de 3 h entre a superfície das membranas e células de *P. aeruginosa*.

Na Figura 29 são apresentadas a contagem de colônias em valor absoluto e a redução em comparação com o controle. A adição de NP-Al na intercamada resultou considerável redução na adesão de bactérias comparadas com o controle, sendo a redução de 65,6%, 67,8% e 42% para ML, MM e MH, respectivamente.

Figura 29. UFC de *P. aeruginosa* após 24 h de crescimento em placas de cultivo (conforme mostrado na imagem à direita) e porcentagem de redução de UFC das membranas com intercamada de NP-Al comparadas com o controle.



Para as análises de microscopia de epifluorescência, as células das bactérias vivas e mortas foram marcadas usando Syto9 e iodeto de propídeo, respectivamente. Diferentemente do método de UFC, por microscopia de epifluorescência, a quantificação foi realizada por contagem de células de *P. aeruginosa* na superfície das membranas. Na Figura 30A está apresentada a contagem de células vivas, mortas e o total de cada imagem de microscopia de 0,0029 cm² e o desvio padrão entre a células de cada imagem. Comparado com MC, o qual apresentou adesão média total de 207,7 células, o número de células aderidas foi reduzido em ML e MM para 142,8 e 139,4, correspondendo à 31,2% e 32,9% de redução. Ambas as membranas ML e MM mostraram menor adesão celular, porém maior viabilidade comparado com MC, aumentando de 67% a viabilidade de MC para 99% e 74% para células de ML e MM, respectivamente (Figura 30B). Esses resultados são indicativos de que, diferentemente das nanopartículas utilizadas como recobrimento no controle da incrustação, as quais o principal mecanismo é propriedade biocida (PERREAULT et al., 2016), o mecanismo das membranas no NP-Al na intercamada são predominantemente de adesão pela modificação das características da superfície da PA.

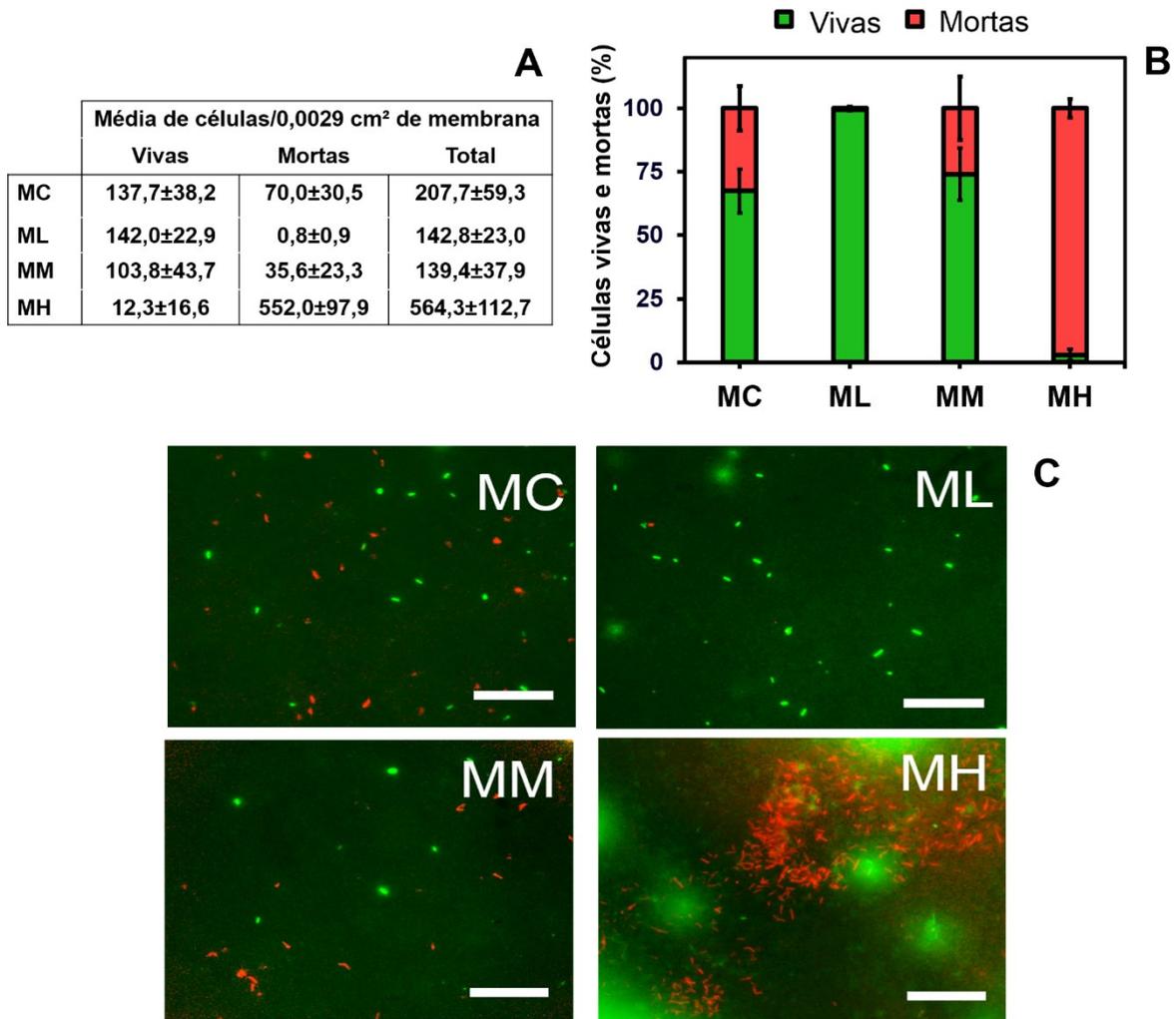
Por outro lado, na concentração de NP-Al mais elevada (MH) foi observado um elevado número de bactérias aderidas, com 564,3, 275% do valor total do controle, e que apresentaram baixa viabilidade celular (3%). Pela imagem de microscopia de fluorescência da Figura 30 é possível observar uma grande agregação de bactérias mortas. Mesmo inativadas, as bactérias têm um importante papel na formação da biofilme, podendo revestir a superfície de

membranas e servir como ponte para a adesão de células vivas que podem se multiplicar e proliferar (CHOUDHURY et al., 2018; ENCINAS et al., 2020).

A propriedade biocida de MH não era esperada para uma camada de poliamida e pode ser explicada por alguns fatores de interações membrana-bactéria e bactéria-bactéria. O contato entre NP-Al, a qual pode ter emergido da camada de poliamida em função dos grandes agregados formados em MH, e as bactérias podem resultar na inativação da célula pelo dano na membrana celular ou por estresse oxidativo (ANSARI et al., 2014; BHUVANESHWARI et al., 2016; PAKRASHI et al., 2014; PARHAM et al., 2016), até em pequenas concentrações de NP-Al (BHUVANESHWARI et al., 2016; PAKRASHI et al., 2011). Ainda, as bactérias podem ter se acumulado em regiões altamente propensas para adesão como os vales formados pelas estruturas *belt-like*, as quais podem sofrer estresse pela redução de mobilidade e podem resultar em morte celular (CHANG; WEEKS; DUCKER, 2018). Da mesma forma, os menores picos da estrutura da poliamida de ML podem ter contribuído para a elevada viabilidade celular.

A viabilidade celular também está relacionada com as características individuais de cada bactéria. Já foi demonstrado previamente que bactérias gram-negativas, como a *P. aeruginosa*, são mais susceptíveis a deformações mecânicas que bactérias gram-positivas devido à menor rigidez de suas membranas celulares (HASAN et al., 2013).

Figura 30. Adesão e viabilidade de *P. aeruginosa* na superfície das membranas comparadas com o controle, quantificadas por imagens de microscopia de epifluorescência utilizando o software ImageJ (n=10) (barra de escala: 50 μm). (A) Células $\times 10^4$ por área (cm^2) de superfície da membrana; (B) viabilidade celular (%) representada pela porcentagem de células vivas; (C) Micrografias de microscopia de epifluorescência, onde células vivas e mortas correspondem a fluorescência verde e vermelha, respectivamente.



Comparando os métodos de quantificação de *P. aeruginosa* por UFC e de microscopia de epifluorescência, os resultados de redução de colônias/células vivas de ML e MM (em relação ao controle) foram discrepantes entre si. Entre outros fatores, as características da superfície das membranas podem ter ocasionado um estresse que colocou algumas células em um estágio de dormência tardio as quais são conhecidas como células viáveis mas não cultiváveis (VBNC, viable but non-culturable) (MANGIATERRA et al., 2020). Mesmo expondo as células novamente em condições favoráveis, como as placas de cultivo, não é o

suficiente para a recuperação imediata de toda a atividade metabólica das VBNC. Ainda, em termos de controle de bioincrustação, o método de microscopia de epifluorescência fornece o número de células mortas, as quais, como mencionado anteriormente também podem contribuir para a formação do biofilme e que foi importante para a avaliação do mecanismo anti-incrustante das membranas, principalmente para MH.

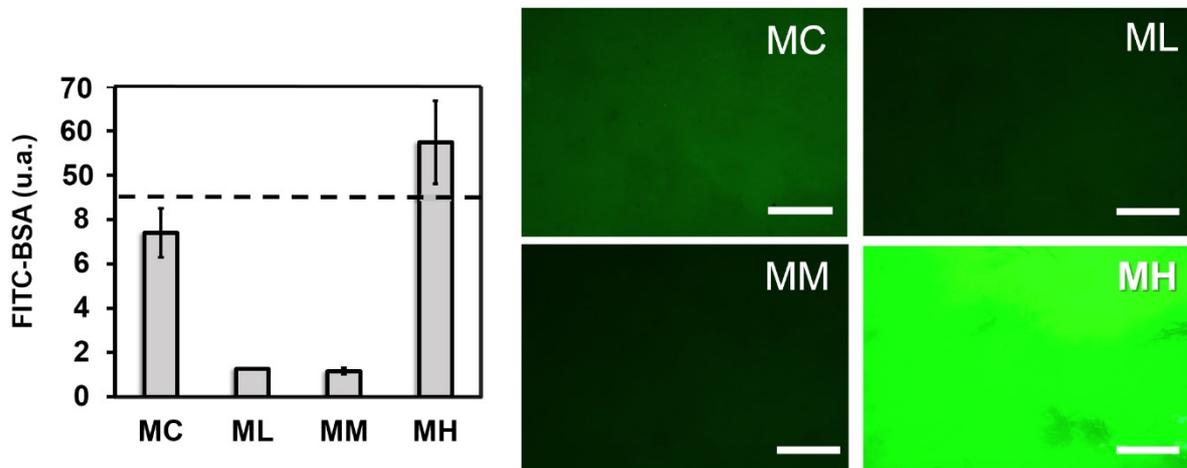
4.3.2 Adesão de proteína

A adesão da proteína BSA foi quantificada pela fluorescência de uma molécula fluorescente conjugada com o BSA, o FITC, após 3 horas de contato com a superfície das membranas. Similarmente à adesão de bactérias, a adesão de BSA, representada pela fluorescência verde nas imagens de microscopia de epifluorescência (Figura 31), decresceu 82% e 84% para as membranas ML e MM em relação à MC, enquanto que para MH houve um aumento na fluorescência de 649% do valor do controle. Portanto, ML e MM mostraram redução na propensão à incrustação de proteína, enquanto que a elevada quantidade de NP-Al da intercâmara de MH drasticamente aumentou a deposição de BSA na superfície da membrana.

Conforme mencionado anteriormente, a formação de uma camada de água em membranas mais hidrofílicas como ML e MM, podem ter contribuído para diminuição da adesão de BSA. Ao mesmo tempo, o aumento da hidrofobicidade de MH contribuiu para a maior interação entre a superfície da membrana e o BSA. Ainda, a elevada rugosidade de MH pode ter contribuído para a adsorção de FITC-BSA entre os vales das estruturas *belt-like*. No estudo de Takzawa et al. (2017) também foi relatado o aumento de adesão de FITC-BSA com o aumento da rugosidade e a diminuição da hidrofílicidade em membranas de PA.

Para determinar a propriedade adquirida pelas membranas modificadas com a intercâmara de NP-Al que mais influenciou nas propriedades adesivas das membranas à bactéria e proteína, foi realizada uma análise estatística de correlação.

Figura 31. Média da fluorescência de FITC-BSA, por quantificação de pixels verdes das imagens de microscopia de epifluorescência utilizando software (n=10) (escala da barra: 100 μ m).



4.3.3 Análise estatística de correlação

As propriedades da superfície de diferentes membranas foram correlacionadas com a deposição de células de *P. aeruginosa* (método de microscopia de fluorescência) e BSA utilizando análise de regressão com o intuito de identificar as mudanças mais relevantes na propriedade da superfície induzidas pelas NP-AI a quais resultaram no decréscimo da deposição de incrustantes para ML e MM. Regressão linear simples foi realizada como etapa inicial para a seleção da análise de regressão múltipla. Alguns parâmetros utilizados são intrinsecamente correlacionados, como por exemplo, R_q e R_{max} ; e ΔG_{sa} e WCA, os quais foram incluídos apenas para identificação de qual desses parâmetros seriam os mais úteis para prever a incrustação de bactérias e proteínas. A regressão linear foi realizada utilizando o software estatístico R (v. 4.0.2).

As únicas propriedades que foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$) correlacionadas com a adesão de bactérias foram ΔG_{sa} e WCA (Tabela 3). Entretanto, essas propriedades são intrinsecamente dependentes e com WCA sendo dependente de ΔG_{sa} , apenas ΔG_{sa} foi considerada. Adicionando os parâmetros de rugosidade e densidade de grupos carboxila ao ΔG_{sa} na análise de regressão múltipla, não foi observada uma melhora na significância do modelo, e, conseqüentemente, ΔG_{sa} foi evidenciada como a característica determinante na adesão de bactérias nas diferentes membranas. Esta conclusão está de acordo com o estudo de Grossman et al. (2019), os quais identificaram, utilizando análise de regressão múltipla, que a energia livre de superfície foi o parâmetro mais importante na bioincrustação de membranas de ultrafiltração. Similarmente, a energia livre de superfície foi identificada

como o parâmetro mais determinante na bioincrustação de espaçadores de membranas de polipropileno (RICE et al., 2018).

No que se refere à adesão de proteína, ainda que ΔG_{sa} tenha apresentado menor valor de p na regressão linear, nenhuma propriedade teve valor significativo de correlação ($p > 0,05$) com a adesão de BSA. Este resultado sugere que outros fatores, como interações entre incrustantes (MA et al., 2019a) ou a presença de íons (MIAO et al., 2015) podem ter colaborado para a adesão da proteína na superfície quando comparado com a boa correlação da ΔG_{sa} com a adesão da bactéria.

Tabela 3. Parâmetros da análise de regressão linear para correlação entre propriedades da superfície e adesão de células de *P. aeruginosa* e BSA nas diferentes membranas.

	Propriedades da superfície	Coefficiente angular	Erro Padrão	Valor- p
<i>P. aeruginosa</i>	R_q	6,759	3,035	0,156
	R_{max}	9,538	4,238	0,153
	-COOH	-83,65	178,59	0,686
	WCA	12,711	1,464	0,013*
	ΔG_{sa}	-8,7183	0,4224	0,00234*
BSA	R_q	0,1413	0,0133	0,428
	R_{max}	0,1599	0,2182	0,54
	-COOH	1,64	5,688	0,8
	WCA	0,3092	0,1765	0,222
	ΔG_{sa}	-0,2331	0,0958	0,135

Nas Figuras 32 e 33 estão apresentados os ajustes ao modelo de regressão linear das propriedades da superfície da membrana com a resultante adesão de *P. aeruginosa* e BSA, respectivamente, na superfície das membranas, incluindo ΔG_{ad} como um previsor da adesão. Para a adesão de *P. aeruginosa* a ΔG_{ad} apresentou um ótimo ajuste, com $R^2 = 0,9924$, enquanto que para adesão de BSA o valor de R^2 foi de 0,687, reforçando a ideia de que o BSA possui outras interações que não estão englobadas na energia livre termodinâmica de Gibbs.

Figura 32. Ajustes ao modelo de regressão linear das propriedades da superfície da membrana (R_q , $R_{max}/10$, -COOH, WCA, ΔG_{sa} e ΔG_{ad}) com a resultante adesão de células de *P. aeruginosa* na superfície

das membranas MC, ML, MM e MH (R^2 mais próximo de 1, melhor o ajuste), considerando a contagem por imagem de microscopia de $0,0029 \text{ cm}^2$.

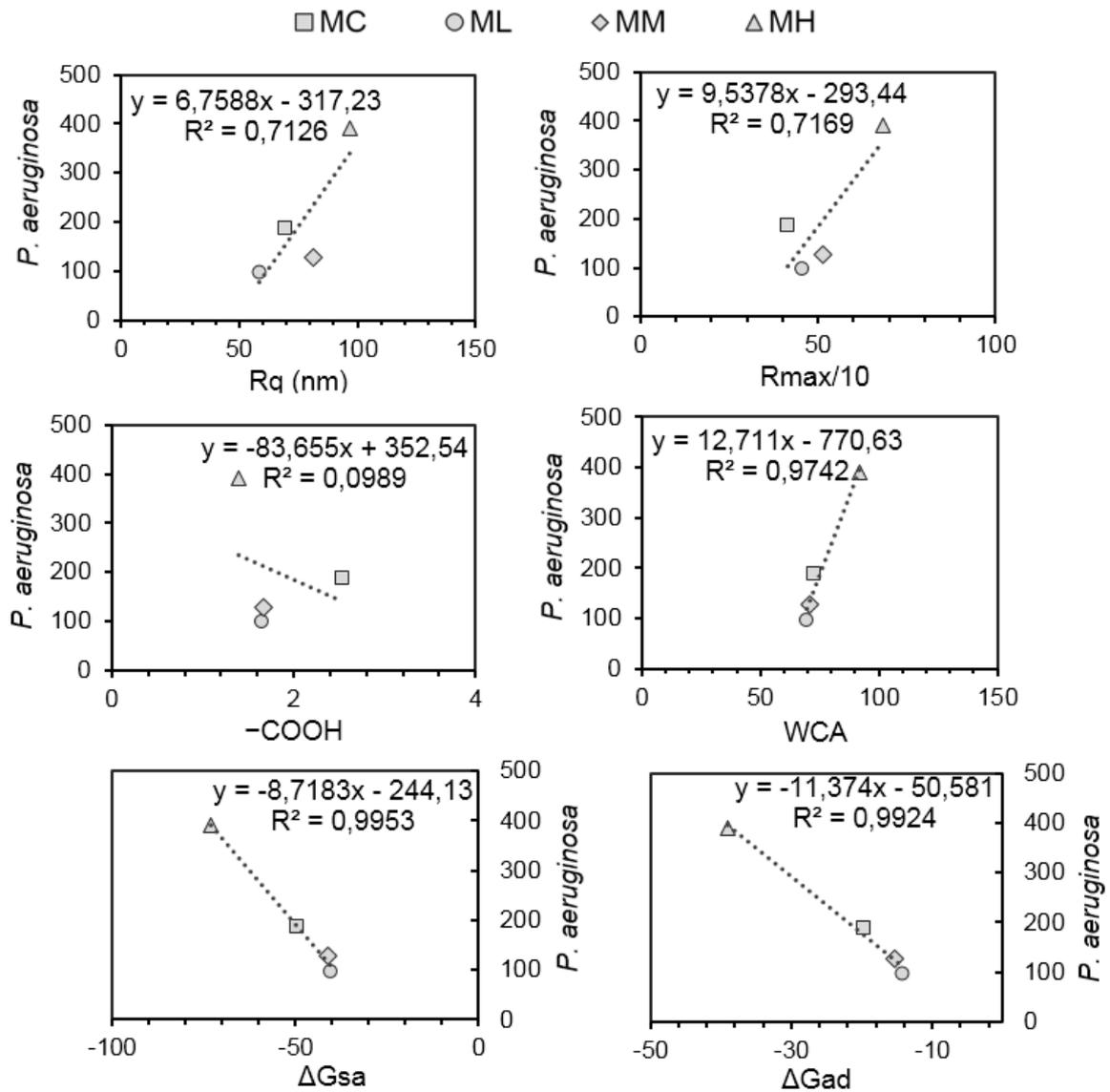
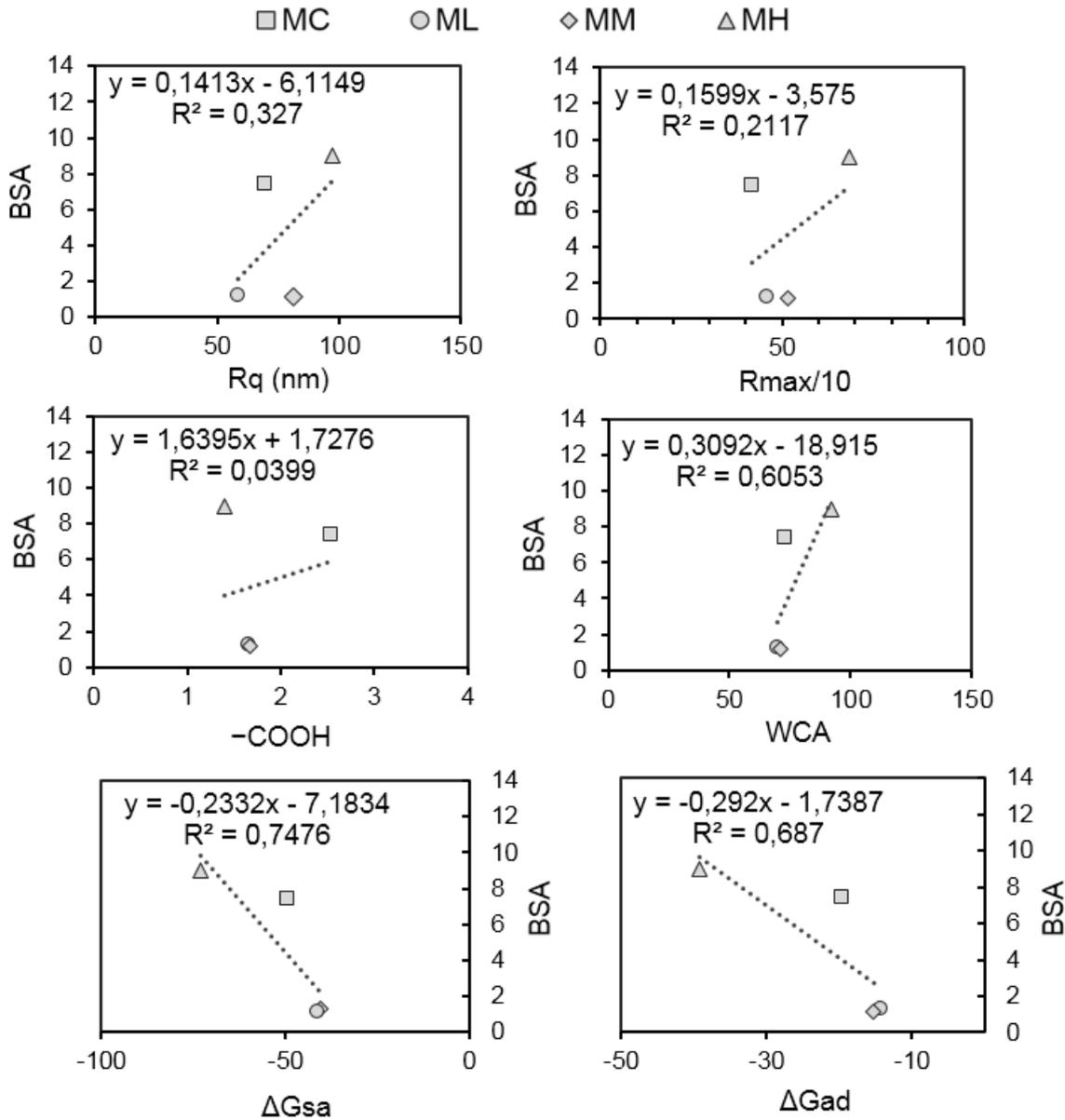


Figura 33. Ajustes ao modelo de regressão linear das propriedades da superfície da membrana (R_q , $R_{max}/10$, $-COOH$, WCA , ΔG_{sa} e ΔG_{ad}) com a resultante adesão de BSA (em u.a.) na superfície das membranas MC, ML, MM e MH (R^2 mais próximo de 1, melhor o ajuste).



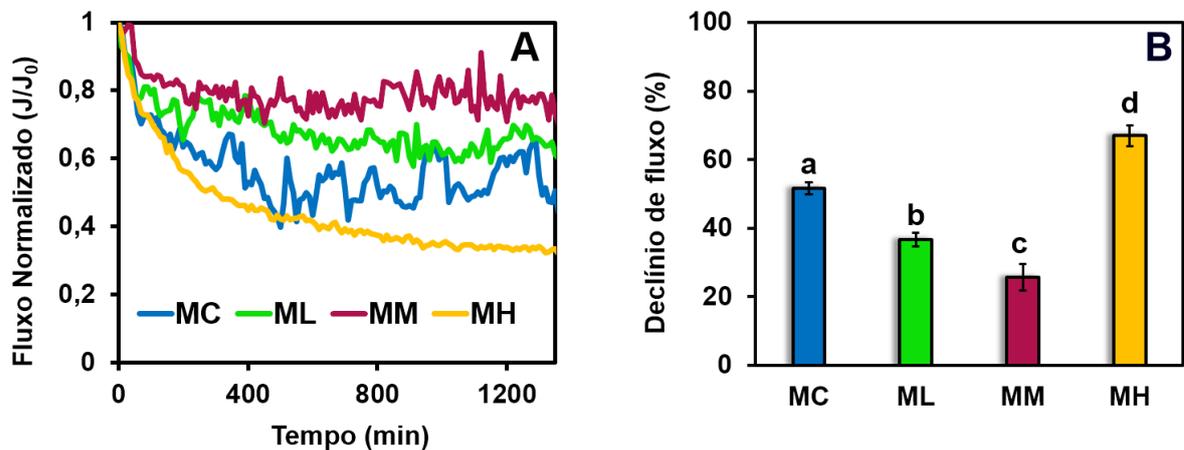
4.4 BIOINCRUSTAÇÃO DINÂMICA

Apesar das análises de deposição estática de bactéria e proteína sugere promissora resistência à incrustação para ML e MM, a formação de biofilme em sistemas de membranas também será influenciada por condições hidrodinâmicas do canal de alimentação assim como

a dinâmica de formação do próprio biofilme, o qual envolve divisão celular e produção de EPS (CHONG; WONG; FANE, 2008). Para isso, a propensão à bioincrustação das diferentes membranas foi avaliada sob condições operacionais dinâmicas usando um sistema osmose reversa de escala de bancada. Quando operado com o efluente sintético secundário suplementado com *P. aeruginosa* ($2,5 \times 10^8$ células/L) como água de alimentação, todas as membranas apresentaram redução do fluxo devido à formação de biofilme na superfície (Figura 34A).

Após aproximadamente 24 h de operação, o fluxo de permeado da membrana controle declinou 51%, enquanto que, para as membranas ML e MM, o fluxo de permeado apresentou um menor declínio de 37% e 26%, respectivamente (Figura 34B). Ainda, a membrana MH, a qual teve a maior deposição de bactéria e proteínas em condições estáticas, também apresentou o maior declínio de fluxo, com redução de 67% de fluxo durante o ensaio de bioincrustação dinâmica. Os resultados de bioincrustação dinâmica estão em concordância com os ensaios de deposição estática de bactéria e proteínas e confirmam a menor propensão de incrustação nas membranas ML e MM.

Figura 34. Declínio do fluxo normalizado durante (A) e após (B) 1350 min de filtração com efluente sintético contendo *P. aeruginosa*.

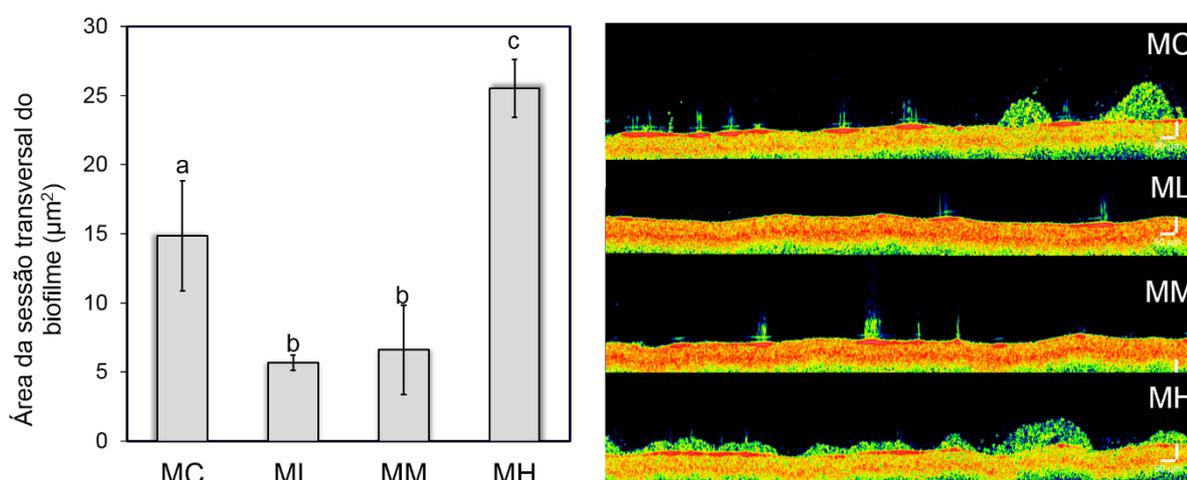


A quantificação e morfologia do biofilme formado após o ensaio de bioincrustação dinâmica foi determinada por OCT. Na Figura 35 estão apresentadas as áreas de sessão transversal do biofilme formado por comprimento de membrana. Em concordância com a diminuição do fluxo de permeado, a formação de biofilme foi menor para ML e MM, e maior para MH em comparação com o controle. O elevado declínio de fluxo de MH revela que para

membranas modificadas com NP-Al, a baixa deposição de proteína e bactéria é mais importante que a inativação das células para a resistência à formação de bioincrustação dinâmica, observado em MH.

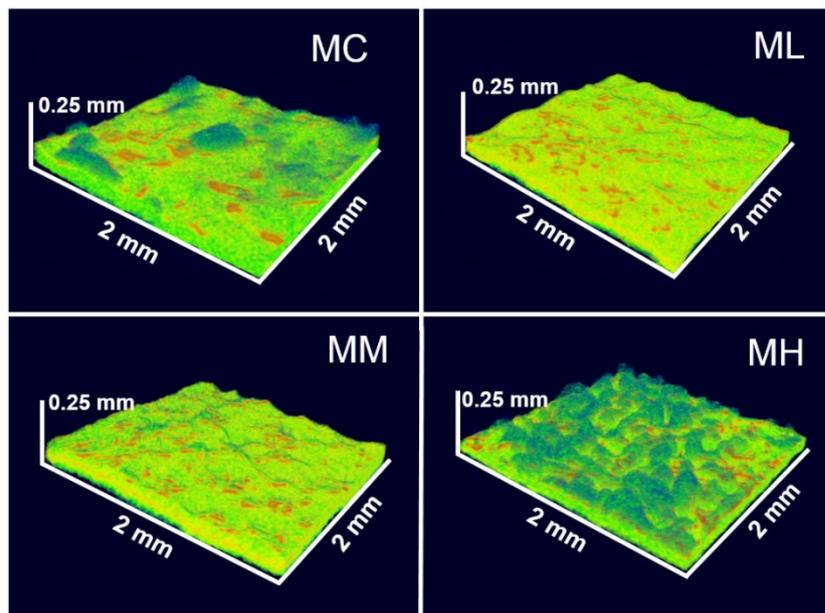
A magnitude da formação de biofilme na superfície da membrana MH foi inesperadamente mais baixa comparada com a discrepância entre as demais membranas nos ensaios de bioincrustação estática. Este resultado pode ser consequência de diversos fatores, os quais incluem as diferentes concentrações de células utilizadas no ensaio estático e dinâmico, as quais envolvem complexos processos de interação entre as células e também pela presença de CaCl_2 no efluente sintético usado neste experimento. Como discutido anteriormente, o cálcio é conhecido por induzir a incrustação orgânica pela formação de pontes entre ácidos carboxílicos presentes tanto em bactérias quanto na camada de poliamida da membrana (XIE et al., 2015) e a baixa concentração de grupos carboxila na superfície de MH pode ter desacelerado a início da adesão de *P. aeruginosa*. Outro fator que pode ter colaborado para a magnitude mais baixa de formação de biofilme em MH é sua baixa viabilidade em função de células mortas serem conhecidas por ser mais facilmente separadas da superfície da membrana pela lavagem hidráulica (SAEKI et al., 2016).

Figura 35. Área de sessão transversal do biofilme formado (μm^2) por comprimento de membrana (amostras de 2 mm) após ensaio de bioincrustação dinâmica, quantificado pela análise de imagens 2D, adquiridas por OCT, no software ImageJ.



Imagens de 3D mostram a morfologia e distribuição do biofilme na superfície das membranas (Figura 36). O biofilme nas membranas ML e MM apresentou-se como uma camada fina e bem distribuída em comparação com as estruturas *mushroom-like* (tipo cogumelo) do biofilme de MC e MH. A distribuição não homogênea do biofilme na superfície de MC pode estar relacionada a um estágio menos avançado de desenvolvimento do biofilme em comparação com MH e/ou pode ter relação com a presença de picos mais largos na superfície de MC mostrados pela análise de AFM, os quais podem agir com barreiras para o fluxo do efluente sintético e resultar na formação de locais na superfície da membrana com menor fluxo, as quais são mais propícias para a adesão de bactérias e proteínas (GOH et al., 2019).

Figura 36. Imagem 3D representativa de OCT de biofilme formado na superfície das membranas após ensaio de bioincrustação dinâmica.



4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foi demonstrado que a intercamada de NP-Al utilizadas como um modelo para a formação da camada de poliamida pode melhorar a resistência à bioincrustação e à incrustação orgânica de membranas de dessalinização, sem comprometer a rejeição de sal e fluxo de permeado.

A presença de uma intercamada de NP-Al resultou em mudanças estruturais e químicas do filme fino de poliamida. Com estas constatações, a primeira hipótese que afirma: “A incorporação de uma intercamada hidrofílica de nanopartículas de alumínio provoca modificações no processo de formação da poliamida devido à melhor distribuição e retenção de *m*-fenilenodiamina (MPD), um dos monômeros formadores da poliamida” pode ser considerada verdadeira considerando a formação de diferentes estruturas, aumento da rugosidade, diminuição do grau de reticulação, mudanças na hidrofilicidade e na energia livre de superfície.

As membranas com incorporação de NP-Al na intercamada em baixa (ML) e média (MM) concentração apresentaram menor adesão para *P. aeruginosa* e BSA, porém na mais alta concentração de NP-Al testada (MH) houve o efeito contrário, aumentando a incrustação em comparação ao controle. Com isso, podemos considerar também a segunda hipótese “o filme fino de poliamida resultante da incorporação da intercamada de NP-Al possui menor adesão dos incrustantes testados (bactéria *Pseudomona aeruginosa* e proteína albumina de soro bovino - BSA), devido ao aumento da hidrofilicidade da superfície, formando uma barreira de água entre a superfície da membrana e os incrustantes” como verdadeira apenas quando as NP-Al se apresentam homogeneamente dispersas para formação da intercamada (ML e MM). A presença de aglomerados na maior concentração aplicada (MH) aumentou a rugosidade da superfície e reduziu a energia livre de coesão da superfície, o que resultou no aumento da incrustação da membrana. Ainda, os parâmetros de hidrofilicidade representados pela WCA e pela energia livre de coesão apresentaram a melhor correlação com a adesão de bactéria e proteína, confirmando a hipótese.

A estratégia de modificação da camada superficial da membrana pela incorporação de uma intercamada possui diversas vantagens em comparação com aplicações de nanopartículas na matriz polimérica ou na superfície da poliamida devido à propriedade anti-incrustante das membranas com intercamada de nanopartículas ser intrínseca às propriedades da poliamida. Em

comparação, nanopartículas aplicadas na matriz tem alta tendência à aglomeração e recobrimentos anti-incrustantes aplicados externamente à superfície da membrana podem ser lixiviados e ser perdidos ao longo do tempo.

Portanto, os resultados desta tese fornecem resultados promissores e discussões sobre os mecanismos envolvidos na propriedade anti-incrustante resultante do uso de NP-Al como intercamada na fabricação de membranas de dessalinização. Contudo, ainda são necessários mais estudos de otimização do tamanho, tipo e concentração de nanopartículas para determinar o uso de intercamada de nanopartículas como uma estratégia anti-incrustante.

5 CONCLUSÃO

Com base nos objetivos e nos resultados obtidos na pesquisa foi possível concluir que:

- O recobrimento do suporte de polissulfona com polidopamina, juntamente com a formação de NP-Al utilizando um precursor e um agente redutor, é um eficiente método de formação de uma intercâmara de NP-Al, porém há um limite de concentração dos reagentes da reação de formação das nanopartículas, que, quando ultrapassado, resulta em formação de partículas aglomeradas e de tamanhos diversos;
- A intercâmara de NP-Al é capaz de modificar diversas características da camada de poliamida relacionadas com a bioincrustação. O aumento da concentração das NP-Al na intercâmara está principalmente relacionado com o aumento da rugosidade e diminuição de grupos carboxila. A homogeneidade das intercâmaras ML e MM propiciaram modificações no processo de polimerização interfacial que resultou no aumento da presença de grupos doadores de elétrons decorrente do –OH presente no entorno das NP-Al, e em consequência, no aumento da hidrofiliabilidade dessas membranas;
- A propriedade de transporte das membranas foi melhorada com a incorporação da intercâmara pela adição de rugosidade, diminuição da espessura e aumento da reticulação, a qual foi o suficiente para aumentar o aumento do fluxo de permeado sem reduzir a rejeição de NaCl.
- A intercâmara de NP-Al melhorou a resistência à adesão de *P. aeruginosa* e BSA para as amostras que apresentaram intercâmaras mais homogêneas (ML e MM). A hidrofiliabilidade e a energia livre da superfície foram as características da poliamida que tiveram maior correlação com a diminuição da adesão de *P. aeruginosa* e BSA, sendo mais relacionadas com a bactéria do que com a proteína. A aglomeração de NP-Al em MH possui influência na viabilidade celular, que pode ser atribuída ao contato direto entre NP-Al e bactéria e/ou à diminuição da mobilidade das bactérias acumuladas na superfície mais rugosa de MH;
- Ensaios estáticos de adesão de *P. aeruginosa* apresentaram boa representatividade em relação a sistemas dinâmicos de filtração por osmose reversa. A menor deposição de bactérias na superfície foi mais importante que a inativação das bactérias na formação da bioincrustação sob condições dinâmicas. Além das diferentes concentrações de bactéria utilizada nos ensaios estáticos e dinâmicos, a diminuição dos grupos carboxila de MH, juntamente com a hidrodinâmica do sistema, também pode ter reduzido a interação entre membrana e bactéria, diminuindo a magnitude da formação do biofilme.

6 RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados apresentados, recomenda-se para trabalhos futuros:

- Uma maior otimização dos parâmetros de formação da poliamida utilizando as concentrações de NP-Al da intercamada utilizadas no presente trabalho (ML e MM), de modo a atingir rejeições próximas às membranas de osmose reversa comerciais (acima de 95%);
- Realização da análise de microscopia eletrônica de transmissão para avaliar de forma mais detalhada a disposição das NP-Al na membrana, bem como a espessura da camada de poliamida das membranas modificadas com NP-Al;
- Realização de ensaios de lixiviação de NP-Al da membrana e avaliar seu potencial efeito tóxico;
- Investigação das vias de ação tóxica da superfície das membranas em bactérias gram-negativas e gram-positivas;
- Avaliação da formação de bioincrustação dinâmica após limpezas das membranas.

REFERÊNCIAS

- AL AANI, S. et al. Thin Film Nanocomposite (TFN) membranes modified with polydopamine coated metals/carbon-nanostructures for desalination applications. **Desalination**, v. 427, p. 60–74, 2018.
- ANA. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019: informe anual/ Agência Nacional das Águas. p. 110, 2019.
- ANG, W. S.; ELIMELECH, M. Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation. **Journal of Membrane Science**, v. 296, n. 1–2, p. 83–92, 2007.
- ANIS, S. F.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. **Desalination**, v. 452, p. 159–195, 15 fev. 2019.
- ANSARI, M. A. et al. Interaction of Al₂O₃ nanoparticles with Escherichia coli and their cell envelope biomolecules. **Journal of Applied Microbiology**, v. 116, n. 4, p. 772–783, 2014.
- AZARI, S.; ZOU, L.; CORNELISSEN, E. Assessing the effect of surface modification of polyamide RO membrane by l-DOPA on the short range physiochemical interactions with biopolymer fouling on the membrane. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 120, p. 222–228, 2014.
- BAEK, Y. et al. Evaluation of carbon nanotube-polyamide thin-film nanocomposite reverse osmosis membrane: Surface properties, performance characteristics and fouling behavior. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 327–334, 2017.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- BALL, V. et al. The reduction of Ag⁺ in metallic silver on pseudomelanin films allows for antibacterial activity but does not imply unpaired electrons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 364, p. 359–365, 2011.
- BALL, V. et al. Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: Insights in the polydopamine deposition mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, p. 366–372, 2012.
- BAR-ZEEV, E. et al. Impaired Performance of Pressure-Retarded Osmosis due to Irreversible Biofouling. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 21, p. 13050–13058, 2015.
- BEN-SASSON, M. et al. In situ surface functionalization of reverse osmosis membranes with biocidal copper nanoparticles. **Desalination**, v. 388, p. 1–8, 2016.
- BHUVANESHWARI, M. et al. Differential toxicity of Al₂O₃ particles on Gram-positive and Gram-negative sediment bacterial isolates from freshwater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 12, p. 12095–12106, 2016.
- BI, Y. et al. Four release tests exhibit variable silver stability from nanoparticle-modified reverse osmosis membranes. **Water Research**, v. 143, p. 77–86, 2018.
- BRANT, J. A.; CHILDRESS, A. E. Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces. **Journal of Membrane Science**, v. 241, n. 2, p. 235–248, 2004.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Programa Água Doce. p. 324, 2012.
- CARMO, J. DO et al. Membrane adsorption with polyacrylonitrile prepared with superfine

powder activated carbon, case study: separation process applied in water treatment containing diclofenac. **Environmental Technology (United Kingdom)**, p. 1–29, 2020.

CHAMBERS, L. D. et al. Modern approaches to marine antifouling coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 3642–3652, 2006.

CHANG, Y. R.; WEEKS, E. R.; DUCKER, W. A. Surface Topography Hinders Bacterial Surface Motility. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 11, p. 9225–9234, 2018.

CHAUDHURI, A.; JOGDAND, A. Permeate flux decrease due to concentration polarization in a closed roto-dynamic reverse osmosis filtration system. **Desalination**, v. 402, p. 152–161, 2017.

CHEN, D. et al. A facile method to quantify the carboxyl group areal density in the active layer of polyamide thin-film composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 534, p. 100–108, 2017.

CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 17, p. 3710–3716, 2000.

CHIMILESKI, S. et al. Extracellular DNA metabolism in *Haloferax volcanii*. **Frontiers in Microbiology**, 2014.

CHOI, H. GYU et al. Thin-film composite membranes comprising ultrathin hydrophilic polydopamine interlayer with graphene oxide for forward osmosis. **Desalination**, v. 449, p. 41–49, 2019.

CHONG, T. H.; WONG, F. S.; FANE, A. G. The effect of imposed flux on biofouling in reverse osmosis: Role of concentration polarisation and biofilm enhanced osmotic pressure phenomena. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 2, p. 840–850, 2008.

CHOUDHURY, R. R. et al. Antifouling, fouling release and antimicrobial materials for surface modification of reverse osmosis and nanofiltration membranes. **Journal of Materials Chemistry**, 2018.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 053, p. 58–63, 2005.

CONTRERAS, A. E. et al. Studying the role of common membrane surface functionalities on adsorption and cleaning of organic foulants using QCM-D. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 6309–6315, 2011.

COSTA PUERARI, R. et al. The influence of amine-functionalized SiO₂ nanostructures upon nanofiltration membranes. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 13, n. February, 2020.

COTTER, R. J. **Engineering plastics. A handbook of polyarylethers**. Pensilvânia: Gordon and Breach Science Publishers S.A. 1995, p. 357.

CUI, Z. F.; MURALIDHARA, H. S. **Membrane technology: a practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing**. Butterworth-Heinemann/ICChemE series. E-book Elsevier: 2010, p. 312.

DAI, R.; LI, J.; WANG, Z. Constructing interlayer to tailor structure and performance of thin-film composite polyamide membranes: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 282,

p. 102204, 2020.

DE FARIA, A. F. et al. Antimicrobial Electrospun Biopolymer Nanofiber Mats Functionalized with Graphene Oxide-Silver Nanocomposites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 12751–12759, 2015.

DE GIGLIO, O. et al. Microbiological and hydrogeological assessment of groundwater in southern Italy. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 638, p. 1-9, 2016.

DURÁN, N. et al. **Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity** *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2016.

EMADZADEH, D. et al. A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf–TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 70–80, 2014.

EMADZADEH, D. et al. A novel thin film nanocomposite reverse osmosis membrane with superior anti-organic fouling affinity for water desalination. **Desalination**, v. 368, p. 106–113, 2015.

ENCINAS, N. et al. Submicrometer-Sized Roughness Suppresses Bacteria Adhesion. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 19, p. 21192–21200, 2020.

FAZZELI, H. et al. Pseudomonas aeruginosa infections in patients, hospital means, and personnel's specimens. **Journal of Research in Medical Sciences**, v. 17, p. 332-337, 2012.

FLEMMING, H. C. Biofouling and me: My Stockholm syndrome with biofilms. **Water Research**, v. 173, n. 115576, p. 1-15, 2020.

GHOSH, A. K. et al. Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties. **Journal of Membrane Science**, v. 311, p. 34–45, 2008.

GLATER, J. Early history of reverse osmosis membrane development. **Water Supply**, v. 17, n. 1, p. 103–115, 1999.

GOH, P. S. et al. Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. **Desalination**, v. 391, p. 43–60, 2016.

GOH, P. S. et al. Contemporary antibiofouling modifications of reverse osmosis desalination membrane: A review. **Desalination**, v. 468, n. 114072, 2019.

GONÇALVES, R. A. 2018. 176 f. **Avaliação toxicológica de nanobastões de óxido de zinco e aplicação em membrana nanocompósita de filme fino para remoção de sais**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GOODYER, P.; GOODYER, L. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification. **Science**, v. 360, p. 518–521, 2018.

GRASSO, D. et al. Impact of physiological state on surface thermodynamics and adhesion of Pseudomonas aeruginosa. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 3604–3608, 1996.

GROSSMAN, A. D. et al. Effect of ultrafiltration membrane material on fouling dynamics in a submerged anaerobic membrane bioreactor treating domestic wastewater. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 5, n. 6, p. 1145–1156, 2019.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.

HAN, B. et al. Simultaneous determination of surface energy and roughness of dense membranes by a modified contact angle method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 562, n. November 2018, p. 370–376, 2019.

HASAN, J. et al. Selective bactericidal activity of nanopatterned superhydrophobic cicada *Psaltoda claripennis* wing surfaces. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 9257–9262, 2013.

HERZBERG, M.; ELIMELECH, M. Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure. **Journal of Membrane Science**, v. 295, p. 11–20, 2007.

HERZBERG, M.; ELIMELECH, M. Physiology and genetic traits of reverse osmosis membrane biofilms: A case study with *Pseudomonas aeruginosa*. **ISME Journal**, v. 2, p. 180–194, 2008.

HUANG, L. et al. In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 269–281, 2016.

JIANG, C. et al. Thin-film composite membranes with aqueous template-induced surface nanostructures for enhanced nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 589, n. 117244, 2019.

JIANG, J.-H. et al. Improved hydrodynamic permeability and antifouling properties of poly(vinylidene fluoride) membranes using polydopamine nanoparticles as additives. **Journal of Membrane Science**, v. 457, p. 73–81, maio 2014.

JIANG, S.; LI, Y.; LADEWIG, B. P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. **Science of The Total Environment**, v. 595, p. 567–583, 1 out. 2017.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use**. United Kingdom: Elsevier Advanced Technology, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington Oxford, 2003, p. 291.

KANG, G. DONG; CAO, Y. MING. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. **Water Research**, v. 46, n. 3, p. 584–600, 2012.

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.

KIM, S.; HOEK, E. M. V. Interactions controlling biopolymer fouling of reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 202, p. 333–342, 2007.

KOCHKODAN, V.; HILAL, N. A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. **Desalination**, v. 356, p. 187–207, 2015.

KWAK, S. Y.; KIM, S. H.; KIM, S. S. Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 11, p. 2388–2394, 2001.

LAI, G. S. et al. Tailor-made thin film nanocomposite membrane incorporated with graphene oxide using novel interfacial polymerization technique for enhanced water separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, p. 524–534, 2018.

LALIA, B. S. et al. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77–95, 2013.

LEE, J. et al. Protein fouling in carbon nanotubes enhanced ultrafiltration membrane: Fouling mechanism as a function of pH and ionic strength. **Separation and Purification Technology**, v. 176, p. 323–334, 2017.

LEE, S.; ELIMELECH, M. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 3, p. 980–987, 2006.

LI, C. et al. Dynamics of biofouling development on the conditioned membrane and its relationship with membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 264–273, 2016a.

LI, H. et al. Improved performance of poly(piperazine amide) composite nanofiltration membranes by adding aluminum hydroxide nanospheres. **Separation and Purification Technology**, v. 166, p. 240–251, 2016b.

LI, Q.; ELIMELECH, M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 17, p. 4683–4693, 2004.

LI, X. et al. Progress and perspectives for synthesis of sustainable antifouling composite membranes containing in situ generated nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 502–528, 2017.

LI, Y. et al. Graphene oxide (GO)-interlayered thin-film nanocomposite (TFN) membranes with high solvent resistance for organic solvent nanofiltration (OSN). **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 21, p. 13315–13330, 2019.

LIANG, Y. et al. Polyamide nanofiltration membrane with highly uniform sub-nanometre pores for sub-1 Å precision separation. **Nature Communications**, v. 11, p. 2015, 2020.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. In: **Saline Water Conversion—II**. A.C.S., 1963, cap. 9., p. 117–132.

LU, X. et al. In situ surface chemical modification of thin-film composite forward osmosis membranes for enhanced organic fouling resistance. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 21, p. 12219–12228, 2013.

LUO, J.; WAN, Y. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. **Journal of Membrane Science**, v. 438, p. 18–28, 2013.

LV, Y. et al. Novel nanofiltration membrane with ultrathin zirconia film as selective layer. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 265–271, 2016.

MA, B. et al. Roles of membrane–foulant and inter/intrafoulant species interaction forces in combined fouling of an ultrafiltration membrane. **Science of the Total Environment**, v. 652, p. 19–26, 2019a.

MA, X. et al. Tuning roughness features of thin film composite polyamide membranes for simultaneously enhanced permeability, selectivity and anti-fouling performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, p. 382–388, 2019b.

MA, X. H. et al. Nanofoaming of Polyamide Desalination Membranes to Tune Permeability and Selectivity. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 5, n. 2, p. 123–130, 2018.

MADDAH, H.; CHOGLE, A. Biofouling in reverse osmosis: phenomena, monitoring,

controlling and remediation. **Applied Water Science**, v. 7, p. 2637–2651, 2017.

MANGIATERRA, G. et al. Role of tobramycin in the induction and maintenance of viable but non-culturable pseudomonas aeruginosa in an in vitro biofilm model. **Antibiotics**, v. 9, n. 7, p. 1–10, 2020.

MARAN, N. H. et al. Depth and well type related to groundwater microbiological contamination. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 10, 2016.

MARÍA ARSUAGA, J. et al. Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 428, p. 131–141, 2013.

MAXIMOUS, N. et al. Effect of the metal oxide particle distributions on modified PES membranes characteristics and performance. **Journal of Membrane Science**, v. 361, p. 213–222, 2010.

MEHRNIA, M. R.; MOJTAHEDI, Y. M.; HOMAYOONFAL, M. What is the concentration threshold of nanoparticles within the membrane structure? A case study of Al₂O₃/PSf nanocomposite membrane. **Desalination**, v. 372, p. 75–88, 2015.

METCALF, W.; EDDY, C. **Metcalf and Eddy Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. Pensilvânia: McGraw-Hill Education, 2003, p. 1848.

MIAO, R. et al. Enhancement and mitigation mechanisms of protein fouling of ultrafiltration membranes under different ionic strengths. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 11, p. 6574–6580, 2015.

MISDAN, N.; ISMAIL, A. F.; HILAL, N. Recent advances in the development of (bio)fouling resistant thin film composite membranes for desalination. **Desalination**, v. 380, p. 105–111, 2016.

MO, Y. et al. A new perspective on the effect of complexation between calcium and alginate on fouling during nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 82, n. 1, p. 121–127, 2011.

MO, Y. et al. Improved antifouling properties of polyamide nanofiltration membranes by reducing the density of surface carboxyl groups. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 24, p. 13253–13261, 2012.

MOHAMMAD, A. W. et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology. Second edition**. [s.l: s.n.].

NONAKA, L. et al. Differences of genetic diversity and antibiotics susceptibility of Pseudomonas aeruginosa isolated from hospital, river and coastal seawater. **Environmental Microbiology Reports**, v. 2, n. 3, p. 465–472, 2010.

OLIVEIRA, K. G. DE. 2016. 106 f. **Preparação, caracterização e avaliação toxicológica de membranas de nanofiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ONG, C. S. et al. Nanomaterials for biofouling and scaling mitigation of thin film composite membrane: A review. **Desalination**, v. 393, p. 2–15, 2016.

PAKRASHI, S. et al. Cytotoxicity of Al₂O₃ nanoparticles at low exposure levels to a freshwater bacterial isolate. **Chemical Research in Toxicology**, v. 24, n. 11, p. 1899–1904, 2011.

PAKRASHI, S. et al. A comparative ecotoxicity analysis of α - and γ -phase aluminium oxide nanoparticles towards a freshwater bacterial isolate *Bacillus licheniformis*. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, n. 12, p. 2415–2423, 2014.

PANG, R. et al. In situ preparation of Al-containing PVDF ultrafiltration membrane via sol-gel process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 364, n. 2, p. 373–378, 2011.

PANG, R.; ZHANG, K. High-flux polyamide reverse osmosis membranes by surface grafting 4-(2-hydroxyethyl)morpholine. **RSC Advances**, v. 7, n. 65, p. 40705–40710, 2017.

PARHAM, S. et al. Antimicrobial Treatment of Different Metal Oxide Nanoparticles: A Critical Review. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 63, n. 4, p. 385–393, 2016.

PAUL, M.; JONS, S. D. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review. **Polymer**, v. 103, p. 417–456, 2016.

PERREAULT, F. et al. Biofouling Mitigation in Forward Osmosis Using Graphene Oxide Functionalized Thin-Film Composite Membranes. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 11, p. 5840–5848, 2016.

PERREAULT, F.; TOUSLEY, M. E. M. E.; ELIMELECH, M. Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 1, n. 1, p. 71–76, 2013.

POSTMA, A. et al. Self-polymerization of dopamine as a versatile and robust technique to prepare polymer capsules. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 14, p. 3042–3044, 2009.

QASIM, M. et al. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. **Desalination**, v. 459, p. 59–104, 2019.

RAJAEIAN, B. et al. Fabrication and characterization of polyamide thin film nanocomposite (TFN) nanofiltration membrane impregnated with TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, 2013.

RAKHSHAN, N.; PAKIZEH, M. Removal of triazines from water using a novel OA modified SiO₂/PA/PSf nanocomposite membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 147, p. 245–256, 2015.

RANA, D.; MATSUURA, T. Surface modifications for antifouling membranes. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 4, p. 2448–2471, 2010.

RAO, A. P. et al. Structure-performance correlation of polyamide thin film composite membranes: Effect of coating conditions on film formation. **Journal of Membrane Science**, v. 211, n. 1, p. 13–24, 2003.

RICE, D. et al. Development of anti-biofouling feed spacers to improve performance of reverse osmosis modules. **Water Research**, v. 145, p. 599–607, 2018.

RZHEPISHEVSKA, O. et al. The surface charge of anti-bacterial coatings alters motility and biofilm architecture. **Biomaterials Science**, v. 1, n. 6, p. 589–602, 2013.

SAEKI, D. et al. Effect of operating conditions on biofouling in reverse osmosis membrane processes: Bacterial adhesion, biofilm formation, and permeate flux decrease. **Desalination**, v. 378, p. 74–79, 2016.

SAFARPOUR, M.; KHATAEE, A.; VATANPOUR, V. Thin film nanocomposite reverse osmosis membrane modified by reduced graphene oxide/TiO₂ with improved desalination performance. **Journal of Membrane Science**, v. 489, p. 43–54, 2015.

SAGLE, A. C. et al. PEG-coated reverse osmosis membranes: Desalination properties and fouling resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 340, n. 1-2, p. 92-108, 2009.

SÁNCHEZ, O. Microbial diversity in biofilms from reverse osmosis membranes: A short review. **Journal of Membrane Science**, v. 545, p. 240–249, 2018.

SATYANARAYANA, U. **Biochemistry**. West Bengal, Índia: Elsevier Health Sciences, 2017, p. 788.

SHAH, A. A. et al. Facile integration of halloysite nanotubes with bioadhesive as highly permeable interlayer in forward osmosis membranes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 73, p. 276–285, 2019.

SHANNON, M. A. et al. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, v. 452, n. 20, p. 337–346, 2008.

SHARABATI, J.-A.-D. et al. Interfacially polymerized thin-film composite membranes: Impact of support layer pore size on active layer polymerization and seawater desalination performance. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 438–448, 2019.

SIANIPAR, M. et al. Potential and performance of a polydopamine-coated multiwalled carbon nanotube/polysulfone nanocomposite membrane for ultrafiltration application. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 364–373, 2016.

SIKORA, F. J.; MCBRIDE, M. B. Aluminum Complexation by Catechol as Determined by Ultraviolet Spectrophotometry. **Environmental Science and Technology**, v. 23, p. 349–356, 1989.

SKARIYACHAN, S. et al. Recent perspectives on the molecular basis of biofilm formation by *Pseudomonas aeruginosa* and approaches for treatment and biofilm dispersal. **Folia Microbiologica**, v. 63, n. 4, p. 413–432, 2018.

SONG, D. et al. Micro fine particles deposition on gravity-driven ultrafiltration membrane to modify the surface properties and biofilm compositions: Water quality improvement and biofouling mitigation. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, n. 123270, 2020.

SONG, X. et al. Confined nanobubbles shape the surface roughness structures of thin film composite polyamide desalination membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 582, p. 342–349, 2019.

SUBAIR, R. et al. Polydopamine modified membranes with in situ synthesized gold nanoparticles for catalytic and environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 358–369, 2016.

TAKIZAWA, Y. et al. Antiorganic Fouling and Low-Protein Adhesion on Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposite. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 37, p. 32192–32201, 2017.

TANG, M. et al. Inhibition of bacterial adhesion and biofilm formation by a textured fluorinated alkoxyphosphazene surface. **Bioactive Materials**, v. 6, n. 2, p. 447–459, 2021.

TOLENTINO, F. M. et al. Phenotypic and genotypic profile of the antimicrobial resistance of bacterial isolates and evaluation of physical and chemical potability indicators in groundwater in Brazil. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 31, n. 2, p. 186-201, 2019.

UNESCO. **The United Nations world water development report 2018: Nature-Based Solutions for Water**. 2018, p. 139..

UNITED NATIONS. **UN-Water Analytical Brief Unconventional Water Resources**. 2020, p.59.

VAN OSS, C. J. Acid-base interfacial interactions in aqueous media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 78, p. 1–49, 1993.

VAN OSS, C. J. Use of the combined Lifshitz-van der Waals and Lewis acid-base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 16, n. 6, p. 669–677, 2002.

WANG, C. et al. Zwitterionic functionalized “cage-like” porous organic frameworks for nanofiltration membrane with high efficiency water transport channels and anti-fouling property. **Journal of Membrane Science**, v. 548, p. 194–202, 2018a.

WANG, J. J. et al. Nanofiltration membranes with cellulose nanocrystals as an interlayer for unprecedented performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 16289–16295, 2017.

WANG, M. et al. Reducing active layer thickness of polyamide composite membranes using a covalent organic framework interlayer in interfacial polymerization. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 1039–1045, 2020.

WANG, X.; CONG, S.; MA, J. A biomimetic strategy for improving activity of nano zero-valent iron based on the adhesive behavior of polydopamine on PVDF·Al₂O₃film. **Materials Chemistry and Physics**, v. 197, p. 215–225, 2017.

WANG, X. M.; LI, X. Y.; SHIH, K. In situ embedment and growth of anhydrous and hydrated aluminum oxide particles on polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 368, p. 134–143, 2011.

WANG, Z. et al. Nanoparticle-templated nanofiltration membranes for ultrahigh performance desalination. **Nature Communications**, v. 9, p. 2004, 2018b.

WANG, Z. et al. Ultraviolet/persulfate (UV/PS) pretreatment of typical natural organic matter (NOM): Variation of characteristics and control of membrane fouling. **Chemosphere**, v. 214, p. 136–147, 2019.

WARSINGER, D. M. et al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209–237, 2018.

WENTEN, I. G.; KHOIRUDDIN. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. **Desalination**, v. 391, p. 112–125, 1 ago. 2016.

WERBER, J. R.; OSUJI, C. O.; ELIMELECH, M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes. **Nature Reviews Materials**, v. 1, p. 16018, 2016.

WU, M. et al. Ultrathin nanofiltration membrane with polydopamine-covalent organic framework interlayer for enhanced permeability and structural stability. **Journal of Membrane Science**, v. 576, n. January, p. 131–141, 2019.

WU, M. B. et al. Thin film composite membranes combining carbon nanotube intermediate

layer and microfiltration support for high nanofiltration performances. **Journal of Membrane Science**, v. 515, p. 238–244, 2016.

WU, S. et al. Role of the Surface Nanoscale Roughness of Stainless Steel on Bacterial Adhesion and Microcolony Formation. **ACS Omega**, v. 3, n. 6, p. 6456–6464, 2018.

XIE, M. et al. Role of Reverse Divalent Cation Diffusion in Forward Osmosis Biofouling. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 22, p. 13222–13229, 2015.

XIE, W. et al. Polyamide interfacial composite membranes prepared from m-phenylene diamine, trimesoyl chloride and a new disulfonated diamine. **Journal of Membrane Science**, 2012.

YANG, Z. et al. In situ reduction of silver by polydopamine: A novel antimicrobial modification of a thin-film composite polyamide membrane. **Environmental Science and Technology**, v. 50, p. 9543–9550, 2016.

YANG, Z. et al. Tannic Acid/Fe³⁺ Nanoscaffold for Interfacial Polymerization: Toward Enhanced Nanofiltration Performance. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 16, p. 9341–9349, 2018.

YANG, Z. et al. Hydrophilic Silver Nanoparticles Induce Selective Nanochannels in Thin Film Nanocomposite Polyamide Membranes. **Environmental Science and Technology**, v. 53, p. 5301–5308, 2019.

YANG, Z. et al. Mechanistic Insights into the Role of Polydopamine Interlayer toward Improved Separation Performance of Polyamide Nanofiltration Membranes. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 18, p. 11611–11621, 2020.

YE, G. et al. Controlled Architecture of Dual-Functional Block Copolymer Brushes on Thin-Film Composite Membranes for Integrated “defending” and “attacking” Strategies against Biofouling. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 23069–23079, 2015.

YIN, J.; DENG, B. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 479, p. 256–275, 2015.

YIN, J.; ZHU, G.; DENG, B. Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. **Desalination**, v. 379, p. 93–101, 2016.

YU, T. et al. Different bacterial species and their extracellular polymeric substances (EPSs) significantly affected reverse osmosis (RO) membrane fouling potentials in wastewater reclamation. **Science of the Total Environment**, v. 644, p. 486–493, 2018.

ZHANG, B. et al. Membrane fouling in microfiltration of alkali/surfactant/polymer flooding oilfield wastewater: Effect of interactions of key foulants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 570, p. 20–30, 2020a.

ZHANG, M. et al. Engineering a Nanocomposite Interlayer for a Novel Ceramic-Based Forward Osmosis Membrane with Enhanced Performance. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 12, p. 7715–7724, 2020b.

ZHANG, R. X. et al. Novel binding procedure of TiO₂ nanoparticles to thin film composite membranes via self-polymerized polydopamine. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 179–188, 2013.

ZHANG, X. et al. Interpretation of adhesion behaviors between bacteria and modified basalt fiber by surface thermodynamics and extended DLVO theory. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, p. 454–461, 2019.

ZHAO, D. L. et al. **Emerging thin-film nanocomposite (TFN) membranes for reverse osmosis: A review** *Water Research*, 2020.

ZHAO, Q.; WANG, S.; MÜLLER-STEINHAGEN, H. Tailored surface free energy of membrane diffusers to minimize microbial adhesion. **Applied Surface Science**, v. 230, n. 1–4, p. 371–378, 2004.

ZHAO, W. et al. Thin-Film Nanocomposite Forward-Osmosis Membranes on Hydrophilic Microfiltration Support with an Intermediate Layer of Graphene Oxide and Multiwall Carbon Nanotube. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 40, p. 34464–34474, 2018.

ZHAO, Y. et al. Synthesis of robust and high-performance aquaporin-based biomimetic membranes by interfacial polymerization-membrane preparation and RO performance characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 423, p. 422–428, 2012.

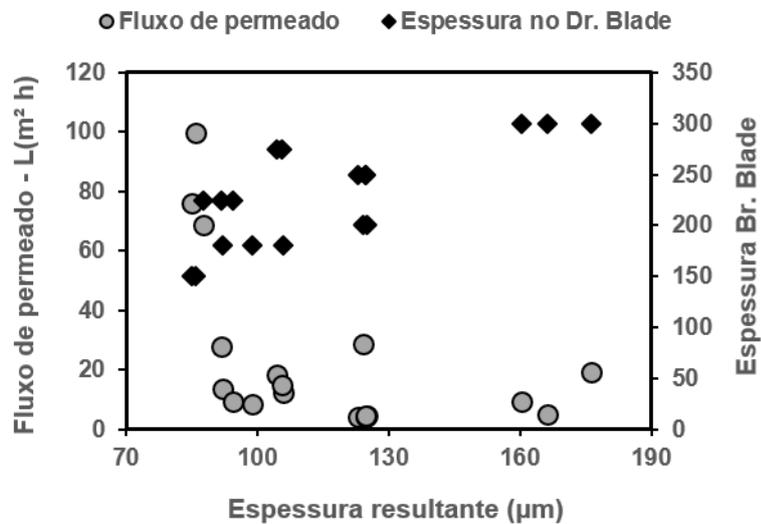
ZHU, J. et al. Elevated salt transport of antimicrobial loose nanofiltration membranes enabled by copper nanoparticles: Via fast bioinspired deposition. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, p. 13211–13222, 2016.

ZHU, J. et al. Mussel-Inspired Architecture of High-Flux Loose Nanofiltration Membrane Functionalized with Antibacterial Reduced Graphene Oxide-Copper Nanocomposites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, p. 28990–29001, 2017.

APÊNDICES

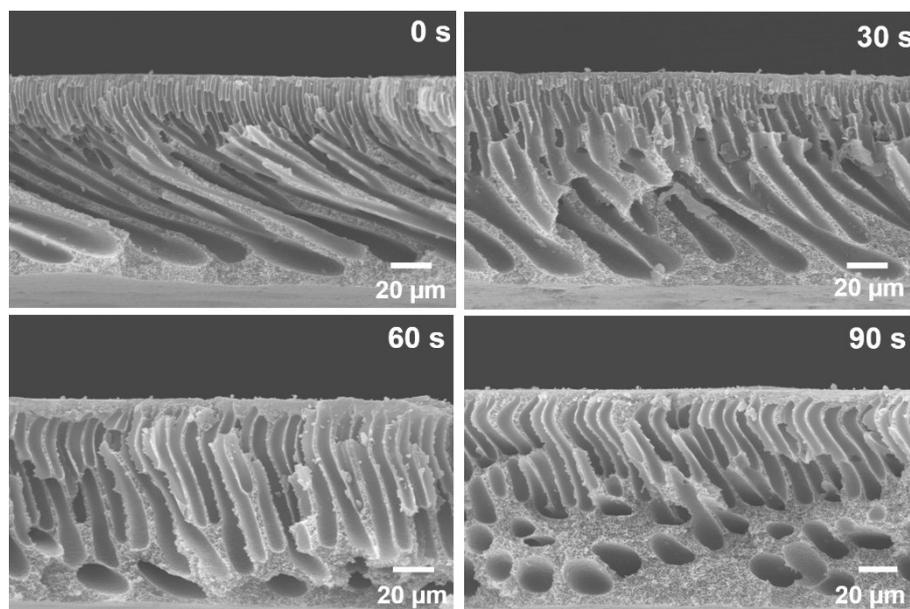
APÊNDICE A – Definição da espessura da membrana de polissulfona

A determinação da espessura ideal levou em consideração o maior fluxo de membranas mais finas e a resistência à pressão de membranas mais grossas. A Figura abaixo apresenta a relação da espessura real com o fluxo de permeado e com a espessura no Dr. Blade®. Apenas espessuras reais abaixo de 90 μm apresentaram aumento significativo no fluxo de permeado, sendo mais vantajosas em termos de propriedades de transporte. Entretanto, membranas com espessuras abaixo de 100 μm apresentaram baixa resistência mecânica e rompiam com frequência sob pressão, mesmo colocando suporte de TNT como apoio. Membranas com espessura acima de 120 μm por outro lado apresentam enrugamento nas bordas ao serem imersas no banho de precipitação, comprometendo a homogeneidade da formação dos poros. Membranas com espessura de ~ 110 μm apresentaram maior homogeneidade de poros e entre as réplicas, sendo selecionada como espessura ideal. Para atingir essa espessura, foi ajustado o Dr. Blade para 180 μm e a espessura final de ~ 110 μm foram checadas.



APÊNDICE B – Determinação do tempo de espera antes do banho de imersão.

Sessão transversal do suporte de polissulfona com os tempos de 0, 30, 60 e 90 s de evaporação antes da imersão no banho de precipitação do método de inversão de fases.



APÊNDICE C – Parâmetros para o cálculo das tensões superficiais.

Ângulo de contato de líquidos padrões de SFE, DI, água deionizada e EG formados na superfície de cada membrana e valores padrões de tensão superficial de Lifshitz-van der Waals (γ_L^{LW}) e componentes ácido-base de Lewis (γ_L^+ and γ_L^-) (mN/m) utilizados para determinação de parâmetros de tensão da superfície das membranas.

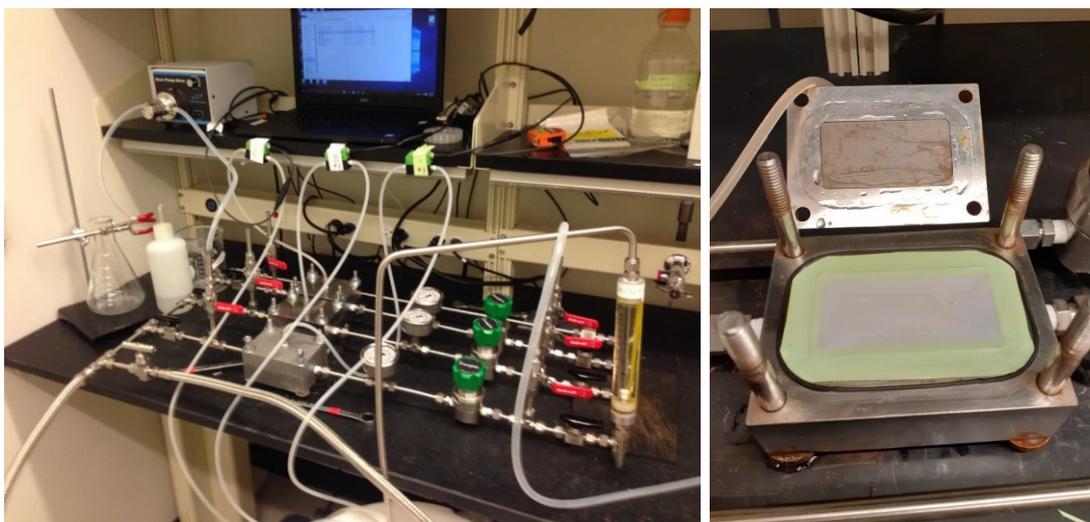
Líquidos padrões	Ângulo de contato (°)				Parâmetro de tensão superficial (mN/m)*			
	MC	ML	MM	MH	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-	γ_L^{TOT}
DI	26,7	37,7	39,0	37,2	50,8	0	0	50,8
Água deionizada	71,6	71,8	72,9	91,7	21,8	25,5	25,5	72,8
EG	13,0	23,1	23,1	27,2	29,0	1,9	47	48,0

*Dados da literatura. Fonte: (HAN et al., 2019; VAN OSS, 2002)

Valores do parâmetro de rugosidade SAD (*surface area difference*) proveniente da análise de AFM e valores do fator de correção de rugosidade (r) ($r = SAD+1$) para cada membrana, utilizado no cálculo dos parâmetros de tensão superficial.

	MC	ML	MM	MH
SAD	0,19	0,18	0,21	0,21
Correction factor (r)	1,19	1,18	1,21	1,21

APÊNDICE D – Imagens do sistema tangencial e da célula de filtração com a membrana inserida.



APÊNDICE E - Composição atômica (C, N e O) da superfície das membranas, e descrição das ligações químicas e dos XPS espectros C1s e O1s para identificação da diminuição do grupo (O-C=O).

Composição atômica (%)	MC	ML	MM	MH
C1s	52,0	46,0	48,8	43,3
N1s	11,9	11,7	9,5	6,3
O1s	36,0	42,3	41,7	50,7
C1s %				
284,9 eV (C-H, C-C, C=C)	33,1	36,2	37,6	38,7
286,4 eV (C-COO, C-CONH)	34,9	37,8	38,4	41,1
287,6 eV (C-N)	18,7	13,5	14,7	12,8
288,9 eV (O-C=O, N-C=O)	13,4	12,6	9,3	7,4
O1s %				
532,0 eV (N-C=O)	61,2	66,3	71,2	92,5
533,1 eV (O-C=O)	38,8	33,8	28,8	7,5