

**MODELAGEM DE PROCESSO DE
FILTRAÇÃO POR MEMBRANA DE
SOLUÇÃO COLOIDAL**

MARINA NASCIMENTO SOUZA

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Junior

Rio de Janeiro

Agosto, 2017

MODELAGEM DE PROCESSO DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANA DE SOLUÇÃO COLOIDAL

Marina Nascimento Souza

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

Eduardo Mach Queiroz, D.r

Andréa Medeiros Salgado, D.r

Rafael Cavalcante dos Santos, Ms.

Orientado por:

Amaro Gomes Barreto Junior, D.r

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto, 2017

Souza, Marina Nascimento.

Modelagem de processo de filtração por membrana de solução coloidal/ Marina Nascimento Souza. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017

vi,71p.; il.

(Projeto final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017

Orientador: Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Junior

1.Filtração 2.Membrana 3.Colóide 4.Modelagem 5.Projeto final. (Graduação – UFRJ/EQ) 6. Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Junior I. Modelagem de processo de filtração por membrana de solução coloidal

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

MODELAGEM DE PROCESSO DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANA DE SOLUÇÃO COLOIDAL

Marina Nascimento Souza

Agosto, 2017

Orientador: Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D.r

Resumo

Os vírus são estruturas simétricas e de extrema especificidade, são parasitas obrigatórios e muitos são patogênicos perigosos aos seres humanos. A remoção ou o isolamento de vírus é de interesse nos estágios finais de estações de tratamento de água ou estações de tratamento de resíduos e de processos da indústria farmacêutica. A filtração através de membrana como processo de separação é um processo que oferece a vantagem de remover determinada substância em somente uma etapa e sem a formação de subprodutos. O trabalho em questão foca no desenvolvimento de modelo e simulação da filtração tangencial de vírus através de membrana de ultrafiltração. A modelagem de filtração de vírus é dificultada pela natureza coloidal da solução, caracterizada pela interação entre superfícies de partícula. Utiliza-se para a modelagem dados de solução viral e dados sobre capilar cerâmico de ZSY (zircônia estabilizada com ítrio) obtidos em projeto de pesquisa realizado na Universidade de Bremen na Alemanha. O objetivo é obter um modelo que aplique mecanismos de transferência de massa de partículas coloidais através de membrana de ultrafiltração, onde estão associados fenômenos de difusão e convecção, para descrever a polarização de concentração e formação de gel sobre a membrana. A modelagem se baseia no modelo de P. Bacchin et. al., um modelo de filtração de suspensões coloidais através de membranas, que se baseia em interações de superfície, na hidrodinâmica do processo, em variação de pressão osmótica e o coeficiente de difusão para prever o desempenho do processo e a incrustação da membrana. As equações obtidas no trabalho de Bacchin et. al. foram solucionadas através do método de Newton-Raphson com o Software Mathcad para obter-se uma solução analítica do fluxo permeado e um perfil de concentração sobre membrana em função do gradiente de pressão transmembrana, que é a força motriz do processo. Além de realizar uma análise de sensibilidade do modelo através de variação de parâmetros. A modelagem é essencial para entender o mecanismo do processo e para aperfeiçoar a operação e o projeto de módulos de membranas, de modo que as condições de operação maximizem o fluxo de permeado obtido. O modelo permitiu a obtenção de resultados qualitativamente adequados e uma estimativa razoável em relação aos dados experimentais.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo do Trabalho	2
1.2 Estrutura do texto.....	2
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Filtração por Membranas	3
2.1.1 Filtração Tangencial Através de Membrana	5
2.1.2 Polarização de Concentração e Incrustação da Membrana.....	9
2.2 Modelos de Dupla Camada Elétrica	13
2.3 Interações entre Partículas e Estabilidade de Soluções Coloidais	17
2.3.1 Efeito do pH e da Força Iônica.....	20
2.4 Vírus.....	21
2.4.1 Estrutura e Propriedades Virais	21
2.4.2 Bacteriófago MS2.....	22
2.5 Separação de Vírus por Membrana.....	23
3. Modelagem da Filtração de Coloides por Membranas	28
3.1 Mecanismo de deposição	34
3.2 Discussão Sobre o Modelo	35
4. Metodologia	36
4.1 Modelagem da Filtração de Vírus.....	36
5. Resultados e Discussão	39
5.1 Modelagem da Filtração de Vírus.....	39
5.2 Efeito da Variação de Parâmetros.....	44
5.2.1 Tamanho de partícula	44
5.2.2 Força iônica	47
5.2.3 Potencial zeta.....	49
5.2.4 Resistência/Permeabilidade da Membrana	52
6. Referências	54
Apêndice A - Amino-Functionalized Ceramic Capillary Membranes for Controlled Virus Retention.....	57
Apêndice B: Cálculos Implementados no Mathcad para Resolução do Modelo de Bacchin et. al.	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação do volume de controle em processo de filtração por membrana pelo modelo de filme [7]	6
Figura 2: Esquema representando a filtração tangencial através de uma membrana tubular [4].	8
Figura 3: Esquema representa a formação de camada polarizada sob a membrana [1] ...	8
Figura 4: Esquema representa a filtração convencional (a) e filtração tangencial (b) [4].	9
Figura 5: Representação de tipos de resistência à transferência de massa através da membrana e de fouling superficial e interno da membrana [1].....	10
Figura 6: Simulação da incrustação de membrana através de filtração de suspensão coloidal. O primeiro gráfico mostra o efeito da pressão transmembrana sobre o fluxo de permeado e o segundo gráfico mostra o efeito da pressão transmembrana sobre a concentração de soluto sobre a parede [4].	12
Figura 7: Esquema representativo da classificação de soluções conforme tamanho de partícula.	13
Figura 8: Modelo de dupla camada a partir da teoria de Helmholy-Perrin.....	14
Figura 9: Modelo de dupla camada a partir da teoria de Gouy-Chapman.	15
Figura 10: Modelo de dupla camada a partir da teoria de Stern.	17
Figura 11: Forças de Van der Waals e forças eletrostáticas atuantes em sistema coloidal.	18
Figura 12: Gráfico de energia conforme a distância de acordo com a teoria DLVO	19
Figura 13: Estrutura viral do MS2. Não-envelopado, esférico, aproximadamente 25 nm de diâmetro, capsídeo icosaedro envolvendo o RNA genoma. VP 1,2 e 3 são proteínas do capsídeo [17].....	22
Figura 14: Esquema demonstrando o ponto isoelétrico da superfície adsorvente ideal e o ponto isoelétrico comum de vírus [11]	25
Figura 15: Variação de pressão osmótica com fração volumétrica para partícula coloidal	32
Figura 16: Esquema representativo dos cálculos realizados para determinar valores de V_w , R_c e ϕ_w	35
Figura 17: Gráfico de variação de pressão osmótica (em Pa) em função da fração volumétrica.	40
Figure 18: Gráfico de fluxo permeado médio em m/s por gradiente de pressão transmembrana em Pa	41
Figura 19: Gráfico de fração volumétrica na parede por gradiente de pressão transmembrana em Pa	42
Figura 20: Gráficos de pressão osmótica em função da fração volumétrica em simulação de tamanho de partícula de 1 nm (A) e 800nm (B)	45
Figura 21: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para tamanho de partícula 1 nm	45
Figura 22: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para tamanho de partícula 800 nm	46
Figure 23: Gráficos de pressão osmótica em função da fração volumétrica em simulação de força iônica de 0,001 mol/L (A) e 0,9 mol/L (B).....	47

Figura 24: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para força iônica igual a 0,001 mol/L.....	48
Figura 25: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para força iônica igual a 0,9 mol/L.....	48
Figura 26: Curva de pressão osmótica em função da fração volumétrica de soluto variando o potencial zeta em -0,5V (A) e 0,4V (B).....	50
Figura 27: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para potencial zeta -0,5V	50
Figura 28: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para potencial zeta 0,4V.....	51
Figura 29: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para permeabilidade igual a $0,1 \cdot 10^{-10}$ m/s.Pa.....	52
Figura 30: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para permeabilidade igual a $6 \cdot 10^{-9}$ m/s.Pa.....	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tabela de espécies retidas em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. [1]	4
Tabela 2: Propriedades do vírus MS2 [11].....	23
Tabela 3: Parâmetros da membrana de ZSY obtidos do trabalho experimental de Werner et. al.	38
Tabela 4: Variação dos parâmetros do processo implementados no Mathcad:.....	44
Tabela 5: Valores de parâmetro de Debye-Hückel calculados na simulação matemática conforme a variação da força iônica.	48

1. Introdução

Processos de separação são etapas cruciais dentro da indústria para se obter um produto final desejado; assim, os processos de separação por membranas têm ganhado espaço cada vez maior dentro do ramo de processos de separação industriais. As membranas de ultrafiltração em particular são atualmente aplicadas para clarificação e concentração ou fracionamento de solutos na indústria alimentícia e farmacêutica, sendo utilizadas na recuperação de tintas coloidais, de proteínas do soro do queijo, ou na concentração de gelatina, recuperação de óleo, etc. [1].

As interações entre vírus e materiais atraem interesse crescente para o estudo da ciência dos materiais. Os vírus são estruturas altamente simétricas e de extrema especificidade com determinadas moléculas e células. Estudos recentes tentam utilizar essas propriedades virais para produção de materiais de interação controlada com vírus, que podem ser aplicados como biosensores, superfícies funcionalizadas de propriedade antibactericida, filtros para sistemas de purificação de água e sistemas de purificação viral, em que solução concentrada de vírus é necessária (útil na indústria farmacêutica). Vírus são também patogênicos perigosos causadores de infecções e doenças. Em muitos países em desenvolvimento, água potável é uma necessidade crítica. A falta de água potável causa diversas doenças, sendo as mais comuns causadas por água contaminada por vírus a febre tifoide, cólera, hepatite e poliomielite. A OMS também estima que água contaminada leva a 500.000 mortes por ano e que até 2025 metade da população mundial irá viver sob crise hídrica. Portanto, filtros para sistemas de purificação de água, superfícies imunes à infecção viral para uso médico ou sanitário e sistemas de purificação viral podem se beneficiar do estudo de materiais de interação controlada com vírus [2, 3].

Vírus em solução aquosa se comportam como coloides. A modelagem da filtração de coloides é dificultada devido às interações de superfície entre partículas coloidais. Modelos de transferência de massa dificilmente descrevem quantitativamente o efeito das propriedades físico-químicas do meio coloidal, a saber, do pH e da força iônica sobre o fluxo permeado; no entanto, é experimentalmente comprovado que existe fluxo crítico (onde se inicia a formação de camada gel) para coloides. É interessante modelar a filtração de modo que se compreenda o efeito da carga superficial das partículas em solução, do pH, da força iônica, da concentração de soluto, pressão, entre outros, nas condições ideais em que o processo deve ser operado [4].

1.1 Objetivo do Trabalho

O trabalho trata do desenvolvimento de modelagem matemática do processo de filtração tangencial de uma solução viral utilizando o software Mathcad com base em um modelo universal para filtração de coloides. Para a simulação foram utilizados os dados experimentais obtidos em pesquisa realizada por mim na Universidade de Bremen, na Alemanha, durante intercâmbio acadêmico, cujo foco era a produção de capilar cerâmico de óxido de zircônio estabilizado com ítrio (ZSY), de boas propriedades mecânicas e boa distribuição de poros, que permitisse alta remoção de vírus da água. Do trabalho realizado na Alemanha foi publicado um artigo que está incluso no apêndice A e forneceu dados experimentais que puderam ser implementados no modelo de simulação da filtração de solução viral. Os dados experimentais foram comparados com os resultados obtidos pela modelagem desenvolvida neste trabalho, com intenção de validar o modelo matemático utilizado.

1.2 Estrutura do texto

O texto é formado de uma revisão teórica de conceitos importantes sobre filtração, sobre as propriedades de coloides e teorias atuais que regem o comportamento de sistemas coloidais e uma breve introdução sobre o funcionamento biológico de vírus. O modelo matemático no qual o trabalho se baseia é a seguir descrito e será explicado como tal modelo foi utilizado. Após, serão apresentados os resultados obtidos e será discutido o seu significado. O apêndice A refere-se a artigo publicado na revista Environmental Science por Werner et al., publicado a partir dos resultados obtidos no estágio em pesquisa que realizei durante intercâmbio acadêmico, e utilizado na modelagem realizada neste trabalho; descreve o método de produção, de caracterização, além dos resultados obtidos na pesquisa [5]. O apêndice B detalha os cálculos realizados para obtenção dos resultados.

2. Revisão Bibliográfica

Existem na natureza três diferentes tipos de microrganismos patogênicos danosos à saúde humana, transmitidos por água contaminada. Esses microrganismos são protozoários (5-100 μm), bactérias (0.5–1 μm) e vírus (0.01-0.1 μm). A contaminação da água ocorre via fecal-oral, que significa ingestão de água infectada por fezes. Esse é um problema causado pela contaminação da água, comum em locais sem saneamento básico ou tratamento adequado da água para consumo humano. Patógenos aquáticos têm alto potencial de disseminar doenças em uma comunidade onde não há estrutura para disponibilização de água segura para consumo. A contaminação pode ocorrer em locais de armazenamento da água, durante a distribuição ou mesmo dentro de casa.

Os vírus em solução aquosa assumem carga e comportam-se como coloides. Portanto, seu comportamento pode ser descrito por modelos baseados nas interações entre partículas, para prever o comportamento de variáveis como pH, força iônica e concentração de vírus e íons em solução, que afetam a carga superficial do soluto e a estabilidade de suspensão.

A desinfecção da água consiste na desativação, remoção ou morte de agentes patogênicos, para evitar seu crescimento, reprodução e infecções perigosas à saúde. É um processo necessário no tratamento de água para consumo humano e para esterilização na medicina, indústrias farmacêutica e alimentícia. Existem diversos métodos de desinfecção, que podem ser de ponto de uso (PU) ou em nível de estações de tratamento de água (ETA). Métodos PU tratam a água de uma única fonte ou torneira e métodos utilizados em ETA tratam grandes quantidades de água que abastecem comunidades. Os métodos principais físico-químicos utilizam cloro ou ozônio, exposição à luz ultravioleta e filtração. Os processos de separação por membrana vêm ganhando espaço no mercado mundial, pois oferecem vantagens em relação à seletividade e simplicidade de operação e escalonamento [1,6,7].

Este capítulo tem como foco o processo de separação por membrana e as particularidades do comportamento coloidal.

2.1 Filtração por Membranas

A filtração consiste no fluxo de solução por uma membrana, levando a um permeado (solução que permeia pela membrana) e um retido. Um dos princípios que

rege a filtração é a exclusão por tamanho, que ocorre através de um meio poroso sobre ação de uma força motriz, que pode ser gradiente de pressão, de potencial químico ou de concentração de soluto.

As membranas estão divididas em quatro tipos principais de acordo com o tamanho dos seus poros e da pressão aplicada: Microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). Esses processos podem ser interpretados como uma extensão dos processos de filtração clássica que utilizam barreiras seletivas com poros cada vez menores. A maior parte das membranas comerciais disponíveis no mercado é de material polimérico. No entanto, as membranas cerâmicas têm tido aceitação crescente no mercado devido ao seu tempo de vida comparativamente mais longo, apesar do custo de produção mais alto, especialmente as membranas de microfiltração e de ultrafiltração. A tabela 1 demonstra espécies comuns a serem removidas de soluções aquosas, seus tamanhos de partícula e os tipos de membrana aplicáveis para sua remoção. O tipo de membrana é adequado ao tamanho da partícula da espécie que se deseja remover. O processo de osmose inversa deve ser utilizado para as partículas de menor tamanho e requer alta pressão de operação. Para as partículas de maior tamanho, o processo de microfiltração é o mais adequado. Conforme mostrado na tabela 1, para a remoção de vírus é necessário aplicação de processo de ultrafiltração ou microfiltração. [1].

Tabela 1: Tabela de espécies retidas em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. [1]

Espécie	Massa molar (Da)	Tamanho (nm)	Processos Aplicáveis			
			OI	NF	UF	MF
Leveduras e fungos		$10^3 - 10^4$				X
Células bacterianas		$300 - 10^4$			X	X
Colóides		$100 - 10^3$			X	X
Vírus		$30 - 300$			X	X
Proteínas	$10^4 - 10^6$	$2 - 10$			X	
Polissacarídeos	$10^3 - 10^6$	$2 - 10$		X	X	
Enzimas	$10^3 - 10^6$	$2 - 5$		X	X	
Açúcares simples	$200 - 500$	$0,8 - 1,0$	X	X		
Orgânicos	$100 - 500$	$0,4 - 0,8$	X	X		
Íons inorgânicos	$10 - 100$	$0,2 - 0,4$	X			

O modo de operação da membrana pode ser classificado em duas categorias: convencional e tangencial. Na filtração convencional, a alimentação escoar perpendicular ao meio filtrante. Na filtração tangencial, a direção do fluxo da

alimentação é perpendicular à direção do permeado. O tipo abordado neste trabalho é o de ultrafiltração tangencial [1].

Como método de desinfecção, a filtração não inativa e não causa a morte do agente patogênico, mas o remove fisicamente, sem gerar subprodutos e chegando a atingir alta retenção de partículas acompanhada de fluxo de permeado, no caso das membranas de ultrafiltração, de até 250 L/h.m² [1,6].

A ultrafiltração tem um papel importante na indústria de alimentos e na indústria farmacêutica, onde é utilizada para purificação de proteínas, de componentes do sangue e enzimas, para purificação de antibióticos, de aminoácidos, de vírus para produção de vacinas e outras moléculas. Membranas de ultrafiltração são também usadas para purificação e desinfecção de água para consumo em etapas finais do processo de tratamento da água. Se membranas de ultrafiltração não atendem às necessidades de determinado processo, pode ser necessário realizar nanofiltração ou osmose reversa. No entanto, esses métodos são realizados a alta pressão e demandam maior energia, levando a maiores custos [8].

2.1.1 Filtração Tangencial Através de Membrana

O transporte de massa através da membrana pode ser convectivo e/ou difusivo e é convencionalmente descrito por equações que combinam fluxos de material com forças motrizes correspondentes [4].

Em processos através de membrana, a transferência de massa é descrita a partir do modelo do filme junto com modelo de fluxo de solvente através de membrana. O modelo do filme admite que o escoamento seja dividido entre duas regiões: o seio da solução e a camada de polarização, e que o transporte de massa ocorre do seio da solução para a camada de polarização e da camada de polarização para o lado externo da membrana [1,7].

O modelo do filme utiliza a lei de Fick para fornecer uma equação de fluxo volumétrico de soluto (J) através da membrana. A teoria do filme explora o comportamento da concentração de soluto, que é mais alta sobre a membrana (C_m) e diminui conforme se aproxima do seio da solução (C_b). O modelo do filme está esquematizado na figura 1.

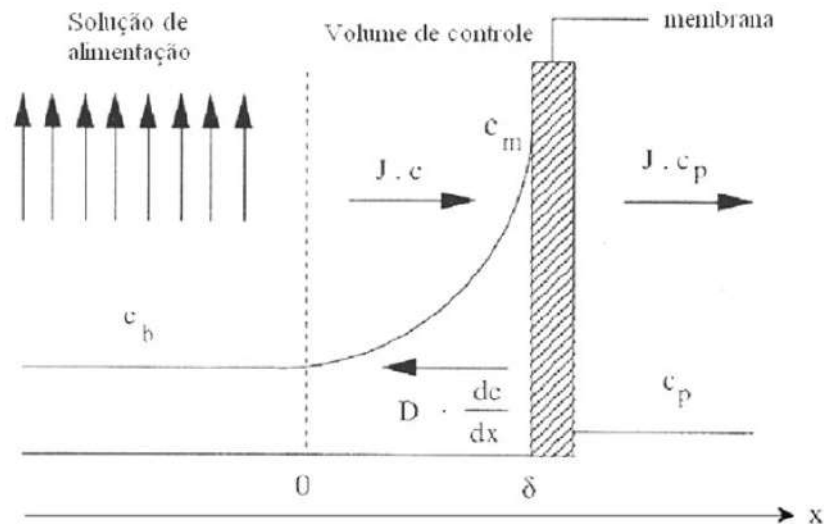


Figura 1: Representação do volume de controle em processo de filtração por membrana pelo modelo de filme [7]

O balanço de massa em volume de controle nas fronteiras da membrana fornece uma equação para o fluxo de soluto em função das concentrações de soluto sob a membrana e no seio da solução, conforme a seguinte fórmula:

$$J = J_v C_m - D \frac{dC}{dx}$$

Em que C_m é a concentração média de soluto sobre a membrana, D é o coeficiente de difusão da membrana e C é a concentração de soluto que varia ao longo do eixo x (direção de escoamento) e J_v é o fluxo volumétrico de solvente [7]:

O primeiro termo da equação acima representa a contribuição convectiva ao fluxo de permeado. O segundo termo representa a contribuição difusiva, ou seja, representa a transferência de massa por consequência de um gradiente de concentração ao longo da espessura da membrana. Nos processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, a contribuição difusiva ao fluxo de soluto pode ser considerada desprezível em relação à contribuição convectiva [4,7].

Para processos de separação por membrana que utilizam diferença de pressão como força motriz, o fluxo de permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão. De tal forma o modelo de resistências totais, definido pela seguinte expressão, é utilizado para cálculo do fluxo através da membrana [1]:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_{tot}} = L_p \Delta P$$

Em que J_v é o fluxo volumétrico de solvente, R_{tot} é a resistência total a transferência de massa, que inclui resistência intrínseca da membrana (R_m), resistência

causada pela adsorção (R_a), resistência causada pelo entupimento dos poros (R_p), resistência da camada gel (R_g) e resistência devido à polarização da concentração (R_c), ΔP é a diferença de pressão na membrana e μ é a viscosidade da solução. L_p é permeabilidade da membrana ao solvente em questão, e pode ser definido pela equação de Hagen-Poiseuille pela seguinte fórmula:

$$L_p = \frac{\epsilon r^2}{8\mu\tau\Delta x}$$

Onde ϵ representa a porosidade superficial da membrana, r é o raio médio dos poros da membrana, μ é a viscosidade do solvente ou da solução que permeia através dos poros da membrana, τ é a tortuosidade dos poros e Δx é a espessura da membrana. A permeabilidade da membrana é uma medida da facilidade com que ocorre a passagem de determinado solvente. O inverso da permeabilidade é a resistência da membrana [1,8].

O modelo osmótico é uma correção do modelo de resistências totais levando em consideração o efeito osmótico. Devido ao gradiente de concentração entre os dois lados da membrana, surge uma força termodinâmica oposta a pressão transmembrana, essa força é igual à pressão osmótica. Esse modelo considera que a pressão osmótica contribui para a queda de fluxo de solução em relação ao solvente puro e, portanto é necessário realizar a correção da pressão osmótica no modelo de fluxo de permeado. O modelo de Bacchin et al. utiliza a pressão osmótica para calcular a velocidade de permeado, conforme detalhado no capítulo 4. O modelo osmótico considera que o fluxo está diretamente ligado à diferença do gradiente de pressão e da pressão osmótica do soluto na solução, atingindo a seguinte equação [1]:

$$J = L_p(\Delta P - \Delta\pi)$$

Sendo π a pressão osmótica do sistema.

A velocidade de permeação através de membrana não sofre nenhum efeito quando a alimentação é de solvente puro, pois não há obstrução dos poros da membrana. Se partículas de soluto dissolvidas ou em suspensão estão presentes na alimentação, as partículas são carregadas até a superfície da membrana pelo fluxo de permeado e, uma vez que a membrana é seletiva, o soluto irá formar uma camada sobre a membrana levando a queda do fluxo de permeado em função do tempo. A limitação do fluxo de permeado ocorre devido à deposição de soluto sobre a membrana, por fenômenos chamados de polarização da concentração e *fouling*, e devido à própria

resistência da membrana. É inerente aos processos de separação por membranas e pode ser contornado principalmente através da escolha de parâmetros de operação do processo ou pela limpeza da membrana através da retrolavagem ou lavagem química [1, 8].

A filtração tangencial, ilustrada na figura 2:

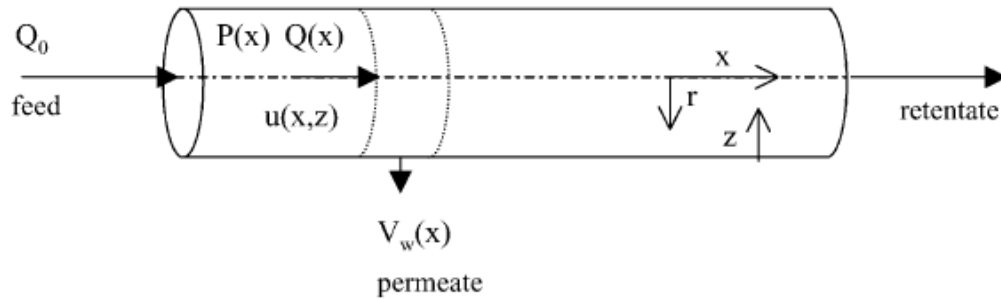


Figura 2: Esquema representando a filtração tangencial através de uma membrana tubular [4].

O modo tangencial minimiza a deposição de soluto sobre a membrana, pois o fluxo de arraste da alimentação escoia paralelamente à camada de polarização e atua continuamente contra o crescimento da camada de polarização, eliminando-a ou diminuindo-a, conforme demonstrado na figura 3.

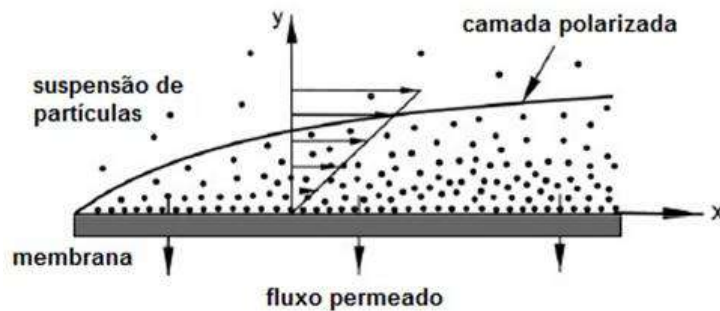


Figura 3: Esquema representa a formação de camada polarizada sob a membrana [1]

A figura 4 demonstra compara os modos de operação tangencial e convencional. Na operação tangencial, devido à limitação do crescimento da camada de polarização, confere-se um perfil de fluxo de solução e de espessura da camada de polarização independente do tempo. O modo de operação tangencial permite a obtenção de fluxo permeado constante [4,8].

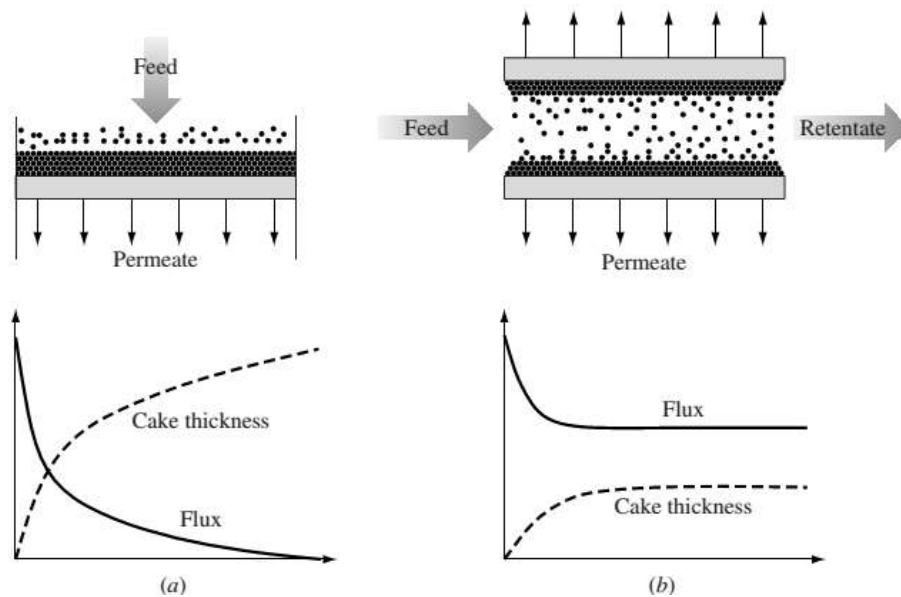


Figura 4: Esquema representa a filtração convencional (a) e filtração tangencial (b) [4].

2.1.2 Polarização de Concentração e Incrustação da Membrana

Nos processos de separação por membrana ocorrem dois fenômenos que causam limitação do fluxo, já mencionados acima: polarização da concentração e *fouling*. A polarização da concentração consiste na formação de uma camada sobre a membrana, formada por partículas de soluto depositadas devido à passagem do fluxo de permeado e à pressão transmembrana. Essa camada oferece resistência à transferência de massa, dificultando a passagem do fluxo de permeado. Esse fenômeno, chamado de polarização da concentração, é extremamente dependente das condições de escoamento, ou seja, do número de Reynolds, e é quantificado pela espessura da camada de polarização, que cresce com o tempo até atingir uma espessura constante no estado estacionário. O efeito de polarização é inevitável, no entanto pode ser minimizado por condições operacionais.

O *fouling* ou incrustação da membrana consiste na alteração estrutural da membrana provocada por partículas de soluto. O efeito do *fouling* sobre o fluxo do permeado foi identificado através do comportamento de processos de separação por membranas. Em operação de separação por membrana a pressão constante o fluxo de permeado diminui em função do tempo. Isso leva a inferir que existem outros efeitos além da polarização da concentração que influenciam na resistência ao transporte de soluto. A incrustação da membrana pode ter diversas causas que ocorrem durante a operação e contribuem à resistência a transferência de massa, somando-se ao efeito da resistência inerente da membrana, essas causas são o bloqueio dos poros da membrana por partículas de tamanho semelhante ao dos poros, a adsorção de partículas à superfície

da membrana, a adesão de microrganismos à superfície da membrana e a formação de biofilme, a precipitação de sais sob a membrana e a formação de camada gel, uma camada de soluto depositada sobre a superfície da membrana. As causas de incrustação da membrana estão demonstradas na figura 5 [1].

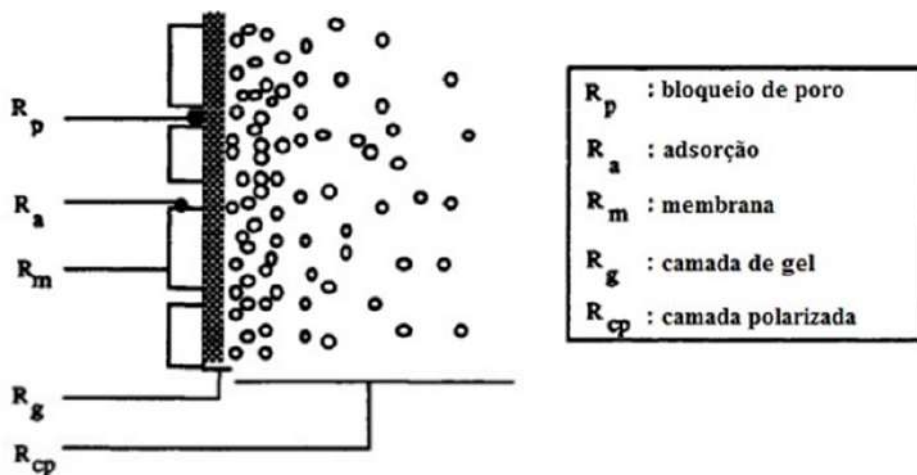


Figura 5: Representação de tipos de resistência à transferência de massa através da membrana e de *fouling* superficial e interno da membrana [1]

No presente trabalho o foco em relação ao *fouling* da membrana é dado aos efeitos decorrentes da formação de camada gel, da camada polarizada e à resistência inerente da membrana. O presente trabalho lida com a modelagem de filtração de vírus, utilizando dados experimentais de filtração de solução previamente tratada para remoção de outros solutos e íons, portanto não existe bloqueio de poros significativo e nem adsorção à membrana, sendo os outros efeitos de *fouling* mais significantes e relevantes de estudo.

A polarização da concentração é um fenômeno reversível, que pode ser remediado pela mudança nas condições de operação ou limpeza da membrana. A incrustação da membrana é um fenômeno na maioria dos casos irreversível.

O crescimento da camada de polarização influencia diretamente a espessura da camada limite de velocidade de fluxo dentro da membrana e a velocidade de escoamento de permeado. A espessura da camada de polarização é inversamente proporcional ao fluxo de permeado; assim, conforme a espessura da camada de polarização cresce maior é a espessura da camada limite de velocidade [1].

A análise do efeito da pressão transmembrana sobre a velocidade de permeado e a espessura da camada de polarização demonstra comportamento típico nos processos de ultrafiltração e é importante para decisões sobre condição de operação ideal do processo. Quando se aumenta a pressão transmembrana, a velocidade de permeado

crece inicialmente de forma linear até atingir o ponto de limitação por polarização da concentração. Nesse ponto inicia-se a limitação do fluxo de permeado devido à polarização de concentração. Antes de se atingir o ponto de limitação por polarização, a espessura da camada e a velocidade de permeado crescem linearmente. Esse comportamento do fluxo de permeado em função da pressão transmembrana pode ser interpretado como sendo o resultado de dois efeitos do aumento da pressão, que causa um crescimento do fluxo de permeado imediato, mas provoca também uma maior concentração das espécies retidas próximas à superfície da membrana, ou seja, intensifica a polarização da concentração. Após o ponto inicial de limitação, conforme a pressão aumenta, a espessura da camada limite continua a aumentar linearmente, enquanto a velocidade de permeado começa a tender a um valor constante, apresentando comportamento exponencial, até atingir o valor de fluxo crítico de permeado. No ponto de fluxo crítico inicia-se o *fouling* da membrana. A partir do ponto de fluxo crítico, a espessura da camada de polarização é constante e a velocidade de permeado altera-se muito pouco, também tendendo a um valor constante, chamado fluxo limite. A partir desse momento, o aumento da pressão transmembrana não altera o fluxo de permeado. Esse comportamento está demonstrado nos gráficos da figura 6. Esses gráficos foram obtidos no estudo de Bacchin et al. e apresentam comportamento usual dos processos de ultrafiltração [1,4].

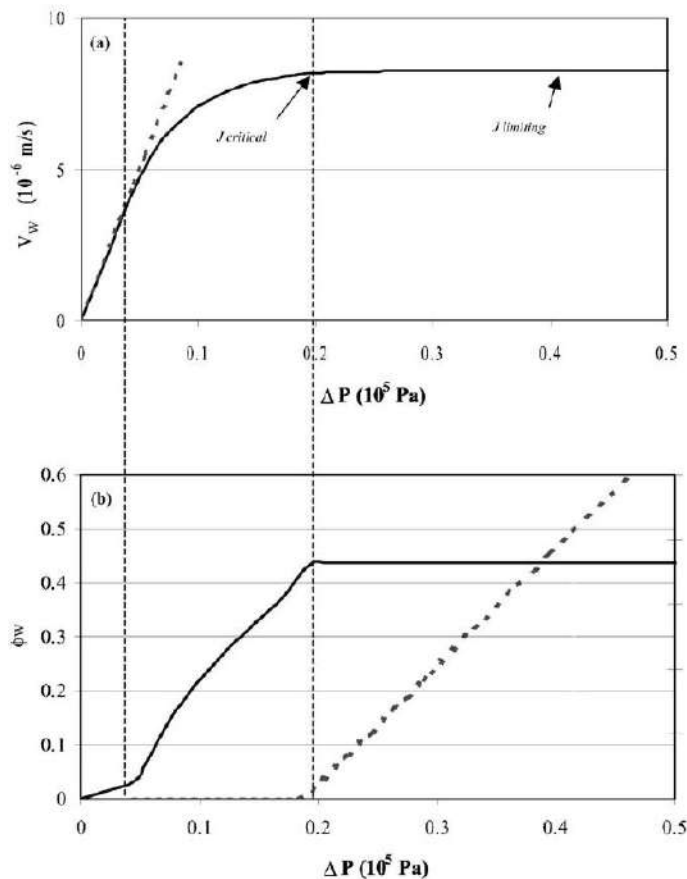


Figura 6: Simulação da incrustação de membrana através de filtração de suspensão coloidal. O primeiro gráfico mostra o efeito da pressão transmembrana sobre o fluxo de permeado e o segundo gráfico mostra o efeito da pressão transmembrana sobre a concentração de soluto sobre a parede [4].

O nível de pressão em que o fluxo limite é atingido depende da polarização do sistema, que por sua vez depende da concentração de soluto da alimentação, da hidrodinâmica de escoamento e da seletividade da membrana em relação ao soluto em questão. Qualquer sistema de membrana deve ser operado em pressões inferiores à menor pressão que leve o fluxo de permeado ao seu valor limite, de modo a otimizar o processo [1].

A espessura da camada de gel ou de polarização também pode ser minimizada controlando o gradiente de pressão aplicado. No caso de soluções coloidais, pode-se também adotar parâmetros que evitem a coagulação das partículas, assim também minimizando a camada polarizada além de poder ser revertida através de lavagem química ou mecânica da superfície da membrana. A incrustação da membrana é irreversível e as principais medidas para a prevenir são o pré-tratamento da solução de alimentação, escolha apropriada da membrana, escolha apropriada do módulo e parâmetros de processo e realização de limpezas periódicas [1,4].

2.2 Modelos de Dupla Camada Elétrica

Partículas virais têm natureza coloidal; portanto, para se compreender o comportamento de vírus em solução, é importante conhecer o comportamento de coloides. As partículas coloidais possuem dimensão intermediária entre molecular, de tamanho abaixo de 1 nm e que formam soluções ideais, e partículas acima de 1000 nm, que formam duas fases e podem ser vistas a olho nu (suspensões), são partículas finas de tamanho entre 1 e 1000 nm. As partículas coloidais têm elevada relação área/volume e adquirem carga superficial em meio polar, formando uma fase dispersa (partículas) e uma fase contínua (meio líquido). O tamanho das partículas coloidais é responsável por diversos fenômenos característicos, que diferenciam esse sistema de soluções ideais e suspensões, conforme ilustrado na figura 7. Devido ao seu tamanho e forças de superfície, a fase dispersa sente menor influência de forças gravitacionais, o que dificulta a sedimentação.

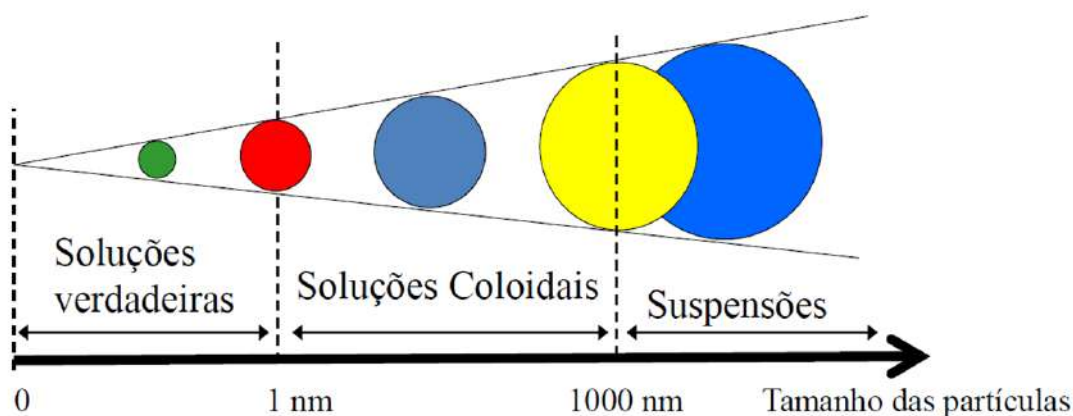


Figura 7: Esquema representativo da classificação de soluções conforme tamanho de partícula.

As partículas em suspensão, a partir de diversos mecanismos como ionização de moléculas da superfície, dissolução de íons, adsorção iônica e defeitos da estrutura de superfície, assumem cargas em suspensão, que possuem um potencial elétrico associado, dependente do pH do meio, da concentração de partículas em solução e da afinidade entre soluto e solvente. Esse fenômeno altera a distribuição de cargas na suspensão, as propriedades reológicas e a estabilidade da suspensão (se ela tende a se agregar ou coagular). A estabilidade do sistema é regulada principalmente por interações de repulsão eletrostática e de atração de Van der Waals. Portanto, esses sistemas de partículas coloidais requerem um modelo descritivo da influência das interações na estabilidade e termodinâmica do sistema coloidal.

Para descrever sistemas coloidais, utiliza-se a teoria da dupla camada. Em um sistema coloidal as partículas carregadas influenciam a redistribuição de cargas em torno das interfaces carregadas, formando uma dupla camada elétrica. No entanto, o sistema como um todo permanece neutro, ou seja, as cargas negativas e positivas existem em igual número e se neutralizam dentro do sistema. Sob as superfícies carregadas das partículas em suspensão forma-se uma camada de partículas de carga oposta, além de ocorrer a repulsão de partículas de carga idêntica a sua, assim ocorrendo a formação de uma dupla camada elétrica [9, 10].

Existem três abordagens de destaque que buscam descrever a dupla camada elétrica: A teoria de Helmholtz-Perrin, a teoria da dupla camada difusa de Gouy e Chapman e a teoria de Stern.

De acordo com Helmholtz-Perrin, as cargas positivas e negativas estão distribuídas entre os dois lados da interface de modo rígido, formando uma camada compacta, conforme ilustrado na figura 8. A diferença de potencial da dupla camada corresponde ao salto do potencial entre a superfície carregada e a solução; e o potencial elétrico sofre abrupta descontinuidade no ponto de comprimento máximo da camada dupla.

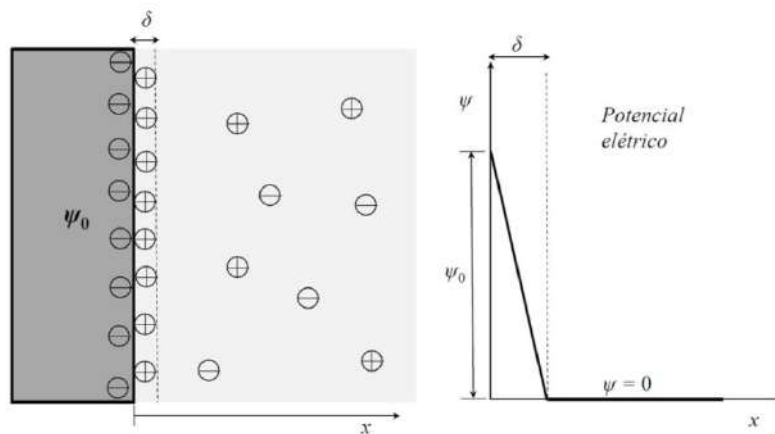


Figura 8: Modelo de dupla camada a partir da teoria de Helmholtz-Perrin

No modelo de Gouy-Chapman, a dupla camada tem uma espessura variável, o que permite a existência da camada difusa (plano de cisalhamento), pois contra-íons não existiriam somente na interface com a superfície da partícula, conforme mostrado na figura 9. O potencial elétrico em relação à distância da superfície carregada não sofre descontinuidade e o potencial zeta (ζ) é definido como o potencial no plano de cisalhamento, o plano que separa a camada difusa do bulk da solução.

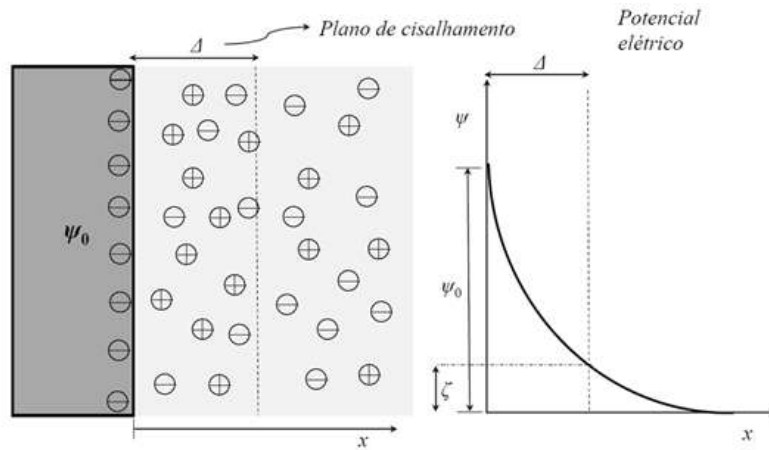


Figura 9: Modelo de dupla camada a partir da teoria de Gouy-Chapman.

Pela teoria de Gouy-Chapman, a interação eletrostática entre as cargas em suspensão é descrita pela equação de Poisson, que relaciona o potencial elétrico com a densidade de cargas na suspensão (obtida pelo somatório de cargas iônicas por volume), considerando também a constante dielétrica do meio uniforme. A equação de Poisson é:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{-\rho_e}{\epsilon_0 \epsilon}$$

Em que Ψ é o potencial elétrico, ρ_e é a densidade de carga local, ϵ é a constante dielétrica do solvente e ϵ_0 é a permissividade do meio.

A distribuição dos íons em solução é governada pela equação de Boltzmann:

$$C_i = C_{i0} e^{\frac{-W}{k_B T}}$$

Em que C_i é a concentração de partícula, C_{i0} é a concentração inicial de partícula, W é o trabalho realizado para mover um íon da superfície até o seio da solução, k_B é a constante de Boltzmann e T é temperatura.

A partir da união dessas duas equações encontra-se uma equação diferencial de segunda ordem, considerando que no sistema atuam somente forças eletrostáticas e, portanto válida somente para soluções de eletrólitos diluídos, a equação de Poisson-Boltzmann é:

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \Psi) = -e \sum z_i c_{i,\infty} e^{\left(\frac{-ze\Psi}{k_B T}\right)}$$

Em que e é a carga do elétron e z_i é a valência dos cátions em solução.

A partir de hipóteses simplificadoras de que a superfície da partícula coloidal é uma placa carregada e que o potencial elétrico é função somente da distância em relação

ao plano carregado, é possível chegar à linearização da equação diferencial que, a partir de condições de contorno, possui soluções analíticas. A equação unidimensional de Poisson-Boltzmann linearizada é:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2zec_0}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{ze}{kT}\Psi\right)$$

Aplicando as condições de contorno:

$$\Psi = \Psi^0, \text{ se } x = 0$$

$$\Psi = 0 \text{ e } \frac{d\Psi}{dx} = 0, \text{ se } x = \infty$$

A solução analítica da equação de Poisson-Boltzmann em coordenadas cartesianas é:

$$\Psi = \frac{2kT}{ze} \ln\left(\frac{1 + \gamma e^{-kx}}{1 - \gamma e^{-kx}}\right)$$

Em que:

$$\gamma = \frac{e^{\left(\frac{ze\Psi_0}{2kT}\right)-1}}{e^{\left(\frac{ze\Psi_0}{2kT}\right)+1}} \text{ e } k^2 = \frac{2c_0(ze)^2}{\varepsilon kT}$$

O modelo desenvolvido por Stern combina os dois modelos anteriores. Ele atribui um volume finito aos íons, que podem ser adsorvidos à superfície da partícula, resultando em uma camada compacta (camada de Stern), que segue o modelo de Helmholtz-Perrin e uma camada difusa, conforme o modelo de Gouy-Chapman, conforme a figura 10. A distribuição de íons desde a superfície da partícula até o interior da solução (bulk) gera diferentes potenciais, com ligeira descontinuidade entre a camada Stern e a camada difusa interna. [4, 9, 11].

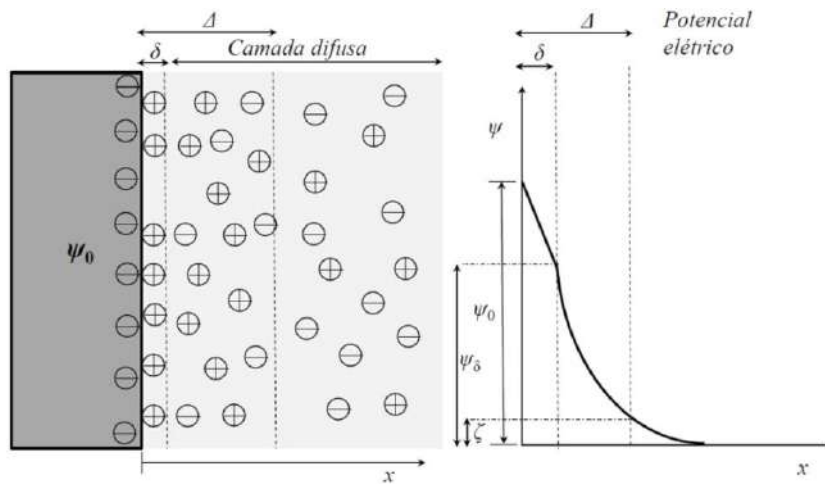


Figura 10: Modelo de dupla camada a partir da teoria de Stern.

O potencial elétrico no plano de cisalhamento (potencial zeta) é ligeiramente menor do que o potencial na camada Stern. A densidade de carga efetiva pode ser derivada do potencial zeta a partir de modelos de camada elétrica e difusa. O potencial zeta é uma propriedade importante, pois permite prever e controlar a estabilidade da suspensão e é afetado pelo pH, pela concentração de sais e surfactantes. Quanto maior o valor de potencial zeta, mais estável é a suspensão e quanto menor o potencial zeta, mais a suspensão tende a se agregar e coagular. O ponto isoelétrico corresponde ao ponto em que o potencial zeta corresponde a zero e também é uma importante medida para estabilidade coloidal, a partir da qual pode-se identificar a carga superficial da partícula [9, 10, 11].

2.3 Interações entre Partículas e Estabilidade de Soluções Coloidais

A teoria de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) descreve a estabilidade de coloides em termos do potencial de campo médio entre duas partículas coloidais; baseia-se na solução da equação linearizada de Poisson-Boltzmann e descreve satisfatoriamente diversos fenômenos de sistemas coloidais. A teoria oferece modelo quantitativo da interação entre partículas em função da distância entre elas considerando duas forças atuantes no sistema: interação eletrostática devido à superposição da dupla camada e forças atrativas de Van der Waals para caracterizar comportamento de coloides, que são demonstradas na figura 11.

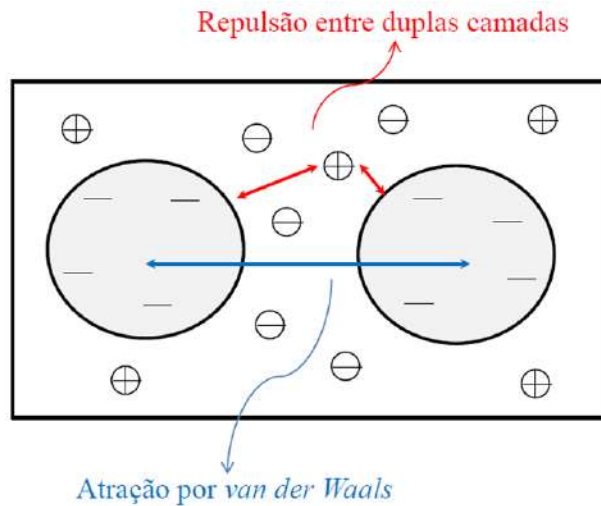


Figura 11: Forças de Van der Waals e forças eletrostáticas atuantes em sistema coloidal.

A energia associada ao potencial de interação entre duas partículas é calculada como o somatório das energias potenciais de atração e repulsão coulombiana da dupla camada elétrica e de Van der Waals interpartículas. A figura 12 é um gráfico de energia resultante das forças atuantes sobre partículas coloidais em função da distância da superfície carregada, conforme a teoria DLVO. As curvas tracejadas representam as forças de Van der Waals (Dispersion attraction) e de sobreposição da dupla camada elétrica (electrostatic repulsion) e a curva vermelha é o total de energia resultante. A energia total do sistema coloidal está relacionada a sua estabilidade. No ponto mínimo primário, em que as forças de Van der Waals são maiores, ocorre a coagulação das partículas. O ponto máximo da curva vermelha corresponde a um estado no qual existe uma blindagem contra a floculação. O ponto mínimo secundário corresponde a uma conformação de estabilidade, em que as partículas adquirem uma conformação estável cineticamente [9].

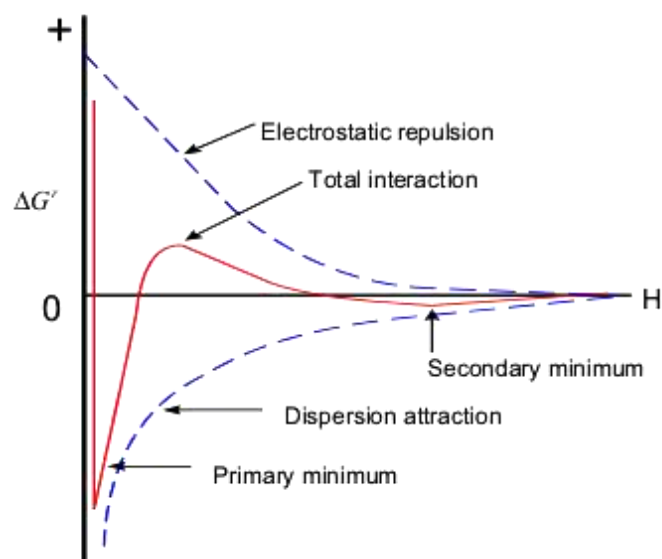


Figura 12: Gráfico de energia conforme a distância de acordo com a teoria DLVO

A teoria DLVO possui algumas limitações. Ela não leva em consideração o tamanho dos íons em solução e o modo como cada íon afeta a estabilidade do sistema individualmente, tampouco considera como as interações de Van der Waals entre íons e partículas influenciam a estabilidade do sistema. Em soluções de baixa força iônica, a nuvem de íons em torno da partícula tende a diminuir e as forças de Van der Waals predominam, contribuindo para agregação de partículas. Em soluções de alta concentração de eletrólitos, a nuvem em torno da partícula cresce. A teoria DLVO prevê essa tendência de comportamento de uma solução coloidal considerando a influência de pH e do aumento da força iônica devido a íons em solução e pode fornecer um modelo quantitativo adequado a soluções, mas somente de eletrólitos diluídos. Por exemplo, no caso de proteínas em solução, cujas interações repulsivas da dupla camada são blindadas, conforme há um aumento da concentração de íons em solução, levando ao aumento da atração entre partículas e precipitação da proteína, a teoria DLVO não apresenta um modelo quantitativo adequado, pois não considera as interações de Van der Waals entre íons e partículas. Existem também outras forças que influenciam a interação entre partículas, que não são consideradas pela teoria DLVO, tais como interações hidrofóbicas entre moléculas de água (solvente) e superfície das partículas em suspensão. Portanto o modelo DLVO não é um modelo universal para descrição da estabilidade coloidal [11].

Embora tenha sido um grande avanço no estudo das interações entre partículas de sistemas coloidais ao tratar as interações eletrostáticas e forças de dispersão (forças

de Van der Waals) entre partículas como interações de mesma magnitude, a teoria DLVO negligencia as forças de Van der Waals entre íons e partículas e, portanto, só é válida para eletrólitos diluídos. Para colóides em meio de alta concentração de sais, a teoria DLVO não oferece um modelo quantitativo de estabilidade aceitável [9].

2.3.1 Efeito do pH e da Força Iônica

Conforme detalhado no item anterior, a estabilidade do meio coloidal depende das forças de Van der Waals e das repulsões eletrostáticas entre duplas camadas do meio. A desestabilização e consequente coagulação dos colóides podem ter diversas causas, uma delas é a compressão da dupla camada devido à adição de íons a solução.

A força iônica do meio, ou seja, a concentração de íons em solução influencia diretamente a espessura da dupla camada da partícula, devido às interações entre os íons em solução e o colóide. Quanto maior a concentração de eletrólitos no meio, ou seja, quanto maior a força iônica, menor será a distância entre partícula e meio na qual ainda existe potencial eletrostático significativo, pois o potencial da interface entre a superfície da partícula e o meio de dispersão diminui rapidamente à medida que aumenta-se a força iônica. Para manter a eletroneutralidade do sistema, a espessura da camada dupla cai, devido à compressão da dupla camada ao redor da partícula pelos íons da solução. Isso significa que quanto maior a força iônica do meio, menor é o raio da camada difusa ao redor da partícula e, portanto, menor é o efeito da interação entre as duplas camadas. Conforme a espessura da dupla camada decresce, o efeito das forças de Van der Waals sobre as partículas se torna mais significativo e o meio é mais favorável à agregação das partículas [9].

Na situação contrária, à baixa concentração de eletrólitos, o raio da camada difusa ao redor da partícula é maior, nesse caso as forças de interação eletrostáticas entre as duplas camadas predominam, que tende à estabilização das partículas.

De maneira similar, o pH também afeta a estabilidade do meio. Conforme demonstrado na teoria da dupla camada de Stern, o potencial zeta, uma função do pH do meio, é um parâmetro essencial para compreender a estabilidade do colóide. O pH está diretamente ligado a concentração de íons em solução e à carga da superfície de colóides. Portanto, o pH afeta também a interação entre a partícula coloidal e o meio e o raio da camada difusa ao redor do colóide. Uma alteração do pH do meio pode também provocar a compressão da dupla camada e coagulação de partículas.

Em processos de separação de membrana, a agregação de partículas favorece a polarização de concentração e incrustação da membrana e deve ser evitada [9, 11].

2.4 Vírus

Estudos epidemiológicos indicam que em países desenvolvidos e em desenvolvimento, infecções virais são grandes desafios para a gestão da saúde pública. Em países desenvolvidos essas infecções são a causa mais comum de doenças que não necessitam hospitalização, mas em países em desenvolvimento vírus causam grande número de mortes e sequelas [12].

2.4.1 Estrutura e Propriedades Virais

Vírus são agentes subcelulares capazes de infectar bactérias, plantas, protozoários, fungos, insetos, peixes, répteis, pássaros e mamíferos. Seu tamanho varia entre aproximadamente 20 e 400 nm. Os vírus não se reproduzem fora de uma célula hospedeira, portanto são parasitas obrigatórios.

Um vírus completamente formado é chamado de vírion. O vírion tem dois componentes básicos, uma camada externa proteica, chamada de capsídeo, e um ácido nucleico, que é um DNA ou RNA de fita simples ou de fita dupla. O capsídeo protege o genoma viral e permite que o vírus se ligue à membrana da célula hospedeira. Em alguns vírus, chamados de vírus envelopados, o capsídeo é coberto por uma membrana. O objetivo do vírus é passar o seu DNA ou RNA para dentro da célula hospedeira, pois só dessa maneira ele é capaz de se reproduz [12,13].

Os vírus, assim como outros coloides, possuem carga superficial em meio polar, como a água. No caso de vírus não envelopados, os grupos funcionais da parede proteica determinam a carga do vírus. A carga tem grande impacto na mobilidade do coloide e é crucial no processo de filtração do vírus. Considerando essas propriedades do vírus em água, o PIE (o ponto em que a carga superficial do vírus é nula) do vírus é uma propriedade importante para prever o seu comportamento, pois informa a sua carga superficial e seu comportamento em meio eletricamente carregado [11].

Bacteriófagos são vírus que atacam especificamente bactérias, ou seja, que utilizam-nas como células hospedeiras. Células hospedeiras são usadas pelos vírus para sua reprodução enquanto passam pelo ciclo lítico, o seu ciclo reprodutivo. Nesse

processo, o vírus toma a célula hospedeira e a usa como maquinaria para a sua reprodução. O ciclo termina quando os novos vírus formados causam a ruptura da membrana celular bacteriana, levando a célula hospedeira à morte. O vírus utilizado no projeto experimental utilizado nesse trabalho é um bacteriófago chamado MS2 e foi utilizado em solução aquosa a concentração de 10^{12} PFU/ml [14].

2.4.2 Bacteriófago MS2

O vírus MS2 é um bacteriófago de RNA não envelopado e com capsídeo em formato de icosaedro. Esse vírus é usualmente selecionado para caracterização de água para consumo após desinfecção, devido ao seu pequeno diâmetro (entre 22 e 29nm), seu ponto isoelétrico (PIE) de aproximadamente 3,5. Além disso, o MS2 é parecido em tamanho, formato e ácido nucleico (RNA de fita simples) aos vírus da hepatite A e da poliomielite, ambos perigosos contaminantes da água. O MS2 não é patogênico, o que torna o seu manuseio durante os testes de performance da membrana muito mais simples, já que não precisam ser tomadas precauções contra contaminação humana. O pequeno diâmetro do vírus MS2 torna a sua filtração um desafio para eliminação por exclusão de tamanho, sendo necessários poros de membrana muito pequenos; é, portanto, uma boa maneira de detectar defeitos nos poros da membrana e o efeito da carga da superfície e adsorção viral no mecanismo de filtração. Devido ao seu ponto isoelétrico a pH 3,5, o vírus tem carga negativa em soluções de pH neutro. A figura 13 mostra a estrutura do vírus MS2 e a tabela 1 resume suas principais características. Na tabela 2 é possível verificar que o vírus MS2 tem diâmetro de aproximadamente 25 nm e PIE de $3,5 \pm 0,6$ [15,16,17].

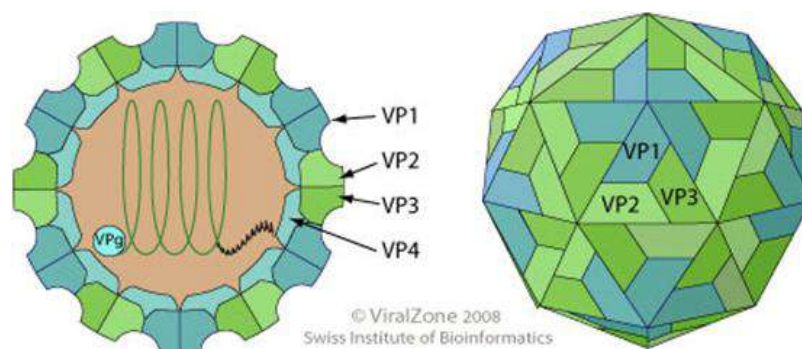


Figura 13: Estrutura viral do MS2. Não-envelopado, esférico, aproximadamente 25 nm de diâmetro, capsídeo icosaedro envolvendo o RNA genoma. VP 1,2 e 3 são proteínas do capsídeo [17].

Tabela 2: Propriedades do vírus MS2 [11]

Table V-2. Properties of the bacteriophages MS2 and ϕ	
	MS2
Family ¹	Leviviridae
Genus ¹	Levivirus
Species ¹	<i>Enterobacteria phage MS2</i>
Nucleic acid ¹	ssRNA
Host ²	<i>E. coli</i> ; F-specific
Burst size * ³	100 - 20,000
Morphology ¹	Non-enveloped; icosahedral d≈25 nm
Molecular weight (Mega Dalton) ^{4,5}	3.6
IEP [mean ± standard deviation] ⁶	3.5 ± 0.6

2.5 Separação de Vírus por Membrana

A principal vantagem dos processos de separação por membrana, comparada aos métodos físico-químicos de tratamento da água, é a remoção rápida de turbidez e de microrganismos em um processo de um estágio sem formação de subprodutos. Devido ao seu baixo custo e alta eficiência, membranas poliméricas dominam o mercado e são as mais utilizadas na remoção de microrganismos da água. Como alternativa, as membranas cerâmicas, apesar do custo de produção de aproximadamente 3 a 5 vezes mais alto do que as membranas poliméricas, oferecem performance e tempo de uso duradouros, alta resistência mecânica, química e térmica, que permitem que as membranas trabalhem em meio adverso. O alto custo das membranas cerâmicas é compensado pela sua longa vida útil e pela sua resistência ao desgaste físico e boa estabilidade térmica e mecânica. Ao contrário das membranas poliméricas, as membranas cerâmicas não incham, o tamanho de poro da membrana cerâmica pode ser bem ajustado em seu processo de produção através da escolha do material, método de preparação de suspensão e de sinterização [4, 12, 18].

Buscando explorar essas propriedades, Kroll et al. fabricaram microtubos de zircônia funcionalizada com grupo amino e com enzima lisosina com objetivo de remover bactérias da água. Nos estudos publicados por Kroll et al., as membranas obtidas apresentaram boas propriedades mecânicas, boa capacidade de funcionalização. Devido ao tamanho de poro do microtubo de zircônia menor do que 200 nm, o capilar pode ser apropriado para filtração de vírus também, o que foi investigado em pesquisas subsequentes do mesmo grupo [18, 19].

Com objetivo de investigar o uso de microtubos de zircônia para filtração de vírus, Kroll et al. publicaram em seguida um artigo sobre produção de capilares de ZSY para retenção de vírus com foco nos métodos de produção do capilar que resultariam em melhores propriedades mecânicas. O estudo concluiu que o capilar de ZSY possui boa estabilidade mecânica e faixa de tamanho de poros que proporciona alta retenção de vírus (valor de redução de log igual a 6); no entanto, o fluxo de permeado obtido é baixo para aplicação do capilar. Na conclusão, o estudo encarece a necessidade de realização de pesquisas com foco na melhoria desse aspecto através da modificação do tamanho dos poros junto com a funcionalização da superfície do capilar [20].

A remoção de vírus através de separação por membrana se baseia normalmente na exclusão por tamanho, mas também, com menor contribuição, na aderência do vírus à membrana. Através de membranas de ultrafiltração, é possível obter remoção substancial de vírus, devido ao tamanho dos vírus relativamente próximo ao tamanho usual dos poros de membranas de ultrafiltração. No entanto, a remoção de espécies de pequeno diâmetro, especialmente de vírus entéricos (vírus que infectam células do epitélio do intestino delgado), não costuma ser tão alta.

O estudo de Meder et al. sobre funcionalização da superfície de partículas de alumina e a interação da superfície funcionalizada com vírus em sistema coloidal foi utilizado como base para compreensão do papel das interações de superfície na filtração de vírus e para direcionar novos estudos sobre funcionalização de superfície pelo grupo de Kroll et al. O trabalho de Meder et al. realizou a funcionalização de partículas de alumina com diferentes grupos funcionais: amino, carboxil, fosfato, cloropropil e sulfonato. Nesse trabalho, detectou-se grande influência do material na adsorção de vírus; detectou-se também que os vírus se comportam de maneiras diferentes, segundo a superfície com a qual estão em contato e que reconhecem a alteração molecular da superfície. O estudo demonstra que é possível atingir um significativo aumento na remoção de vírus quando a superfície da membrana de alumina é funcionalizada. Meder afirma que a maior parte dos vírus tem carga superficial negativa a pH neutro, pois a maioria das espécies de vírus possui PIE abaixo de 7 e, portanto carga superficial negativa a pH neutro. Meder et al. explora essa propriedade dos vírus para funcionalizar a membrana de modo a atrair com o vírus e assim potencializar a sua retenção [3].

Sendo assim, o PIE tanto do vírus quanto da superfície do filtro são propriedades muito relevantes, por ser um indicador da carga da partícula ou da superfície, o que é

investigado também na tese de doutorado de Michen [11]. A valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, a carga do vírus será positiva e a valores de pH acima do ponto isoelétrico, a carga da superfície será negativa. Uma superfície ideal para realizar a adsorção dos vírus tem carga positiva a pH neutro, conforme demonstrado na figura 14, visto que a contaminação da água normalmente ocorre a pH neutro. A dessorção, isto é, a remoção dos vírus adsorvidos à membrana, pode ser feita alterando o pH para ácido ou básico. Em pH ácido ou básico, tanto o vírus quanto a superfície adsorvente possuem a mesma carga. Em pH básico ambos têm carga positiva, enquanto em pH ácido ambos têm carga negativa. Esta característica permite, com a retrolavagem da membrana usando solução ácida ou básica, que a membrana seja reutilizada [3].

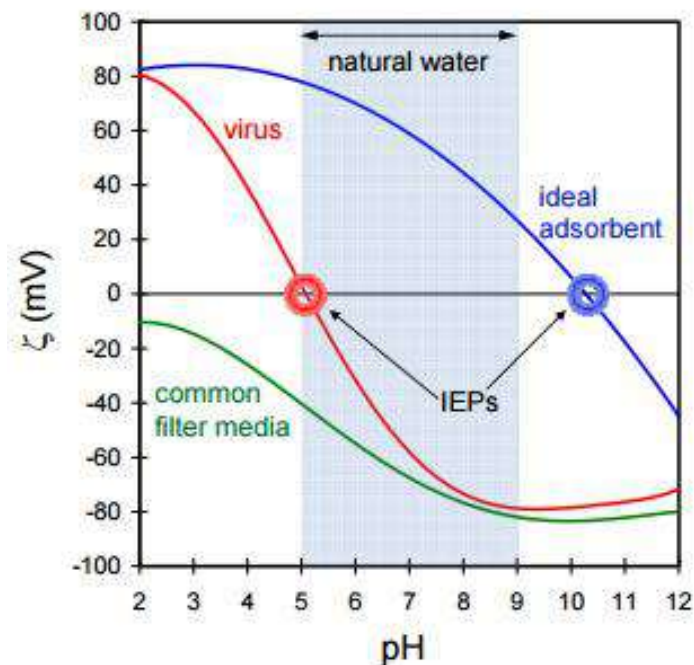


Figura 14: Esquema demonstrando o ponto isoelétrico da superfície adsorvente ideal e o ponto isoelétrico comum de vírus [11]

Os mecanismos de interação entre vírus e superfície de partícula cerâmica ainda não são totalmente conhecidos, porém sabe-se que o comportamento é altamente influenciável pelo pH do meio e íons em suspensão (forças iônicas), devido à natureza coloidal [22]. Werner et al., em trabalho conjunto com Kroll, publicaram um estudo sobre produção de microtubos de ZSY para remoção de vírus buscando evoluir a pesquisa de Kroll et al. O estudo de Werner et al. investigou o efeito do tamanho de partícula da ZSY utilizada (testando ZSY de partículas com tamanhos iguais a 30, 40 e 90nm) no tamanho de poros do capilar produzido, com objetivo de otimizar o fluxo de

permeado, mas sem comprometer a retenção viral. Os resultados obtidos demonstraram que capilares produzidos com ZSY de tamanho de partícula de 30 nm apresentaram excelente retenção de vírus (VRL 9); no entanto o fluxo de permeado desses capilares é baixo demais para aplicação prática (3 L/m².h.bar). Os capilares produzidos a partir de ZSY de 90 nm apresentam mais alto fluxo de permeado (450L/m².h.bar), devido à faixa de poros mais ampla, confirmando a possibilidade de se ajustar o tamanho de poros da membrana conforme o material utilizado. No entanto, devido à existência de poros de maior tamanho, a retenção viral é comprometida, sendo obtida uma retenção de VRL 2. Levando em consideração o trabalho de Meder et al., o estudo conclui que o capilar de ZSY produzido com partículas de 90 nm é um bom candidato a funcionalização, sendo indicada a funcionalização com grupos amino que, conforme indica o estudo de Kroll et al., podem ser ligados à superfície da zircônia com sucesso. A funcionalização do capilar de ZSY 90 nm poderia proporcionar maior retenção viral, associada a alto fluxo permeado, evitando-se a necessidade de aplicar membranas de tamanho de poro extremamente pequenos, que requerem operação à alta pressão e, portanto, alto consumo de energia, além de potencialmente ocasionar a quebra do capilar, que é feito de material frágil. Além dessas conclusões, o estudo de Werner et al. confirmou a possibilidade de regenerar e reutilizar a membrana após retrolavagem com ácido e remoção de incrustações [21].

O pré-tratamento de coagulação e floculação é utilizado para assegurar a remoção de vírus para membranas de tamanho de poro maior do que o vírus, conforme exemplos da literatura. Através da funcionalização da superfície, a retenção de vírus é aumentada devido à adsorção do vírus à membrana e, portanto, altamente dependente da composição da solução e condições de operação, principalmente do pH da solução e força iônica do meio.

Não obstante o conhecimento de processos de adsorção viral, ainda são desconhecidos os mecanismos e a relação entre a adsorção e o tipo de material, grupos funcionais, densidade de grupos funcionais sobre a superfície, propriedades intrínsecas do vírus e interação entre vírus e material da membrana em soluções virais [11].

Posteriormente, Werner et al. publicaram trabalho sobre a produção de capilares de ZSY funcionalizados com grupos amino para remoção de vírus de solução aquosa, obtendo alta retenção de vírus acompanhada de fluxo de permeado relativamente alto, além de boa estabilidade mecânica do capilar. O estudo de Werner et al. é detalhado no

apêndice A. Nos resultados encontrados por Werner et al. detalhados no apêndice A, consta a medida de potencial zeta de diversas superfícies de ZSY com diferentes tipos de funcionalização. É possível constatar que, através da funcionalização, o potencial zeta do filtro é sempre positivo, o que, conforme demonstrado acima pela figura 14, torna esse material um bom adsorvente de vírus. Os resultados de Werner et al. também comparam o fluxo de permeado e a retenção de vírus da membrana de ZSY com membrana polimérica comercial, determinando que a membrana de ZSY atinge retenção viral tão alta quanto a retenção atingida pela membrana polimérica e com maior fluxo de permeado.

O presente trabalho tem como foco a modelagem da filtração de vírus utilizando dados experimentais das membranas de ZSY do trabalho mais recente de Werner et al., que se encontra no apêndice A [5].

3. Modelagem da Filtração de Coloides por Membranas

A modelagem da filtração de coloides é dificultada pelo comportamento complexo das interações que as partículas realizam entre si. A filtração de suspensões coloidais não apresenta comportamento ideal e não pode ser descrita pelas fórmulas convencionais para transferência de massa por convecção e difusão. Para modelar a filtração de coloides, o trabalho de Bacchin et al. foi usado como base. O referido trabalho propõe um modelo unificado de descrição de filtração de sistema coloidal. O modelo descreve o comportamento da camada de polarização, camada gel e a deposição de sólidos sobre a membrana de filtração tangencial.

Dois tipos de transporte coexistem nesse tipo de processo de separação: transporte de massa do seio da solução até a parede da membrana e transporte de massa através da camada gel, formada à medida que o solvente se deposita sobre a membrana, e através da membrana. Os dois fluxos estão ligados entre si e são tratados simultaneamente.

A força motriz desse processo é a pressão transmembrana, que é utilizada para descrever a transferência de massa através da camada de polarização e da camada gel e para determinar a pressão osmótica do sistema. A pressão transmembrana é por definição a soma da pressão de alimentação com pressão do retido dividido por dois e somada à pressão do filtrado. O modelo de Bacchin et al. considera que, devido ao alto gradiente de concentração entre os dois lados da membrana, uma força termodinâmica surge em oposição à pressão transmembrana, chamada de pressão osmótica. A velocidade de escoamento (V_w) deve ser então descrita a partir da pressão transmembrana (ΔP), da pressão osmótica ($\Delta \Pi$), resistência da membrana (R_m) e resistência da camada de polarização (R_c), conforme a equação 1 [4]:

$$V_w = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu(R_m + R_c)} \quad (1)$$

Onde μ é a viscosidade da solução. R_c e $\Delta \Pi$ são parâmetros desconhecidos, mas que podem ser determinados pela descrição exata da transferência de massa na superfície da membrana.

Utilizando-se a equação de convecção-difusão para transferência de massa na camada limite (na camada de polarização) e assumindo-se o coeficiente de difusão constante, a seguinte relação entre fluxo e fração volumétrica de soluto pode ser

deduzida na equação 2, que liga a velocidade de escoamento à concentração de soluto na parede, evidenciando a relação entre fluxo crítico e *fouling* da membrana:

$$V_w = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{\phi_w}{\phi_b} \right) \quad (2)$$

Considerando-se D (coeficiente de difusão), ϕ_w (concentração na parede da membrana), ϕ_b (concentração no seio da solução) e δ (comprimento da camada limite).

Quando o fluxo de permeado ultrapassa determinado valor, chamado de fluxo crítico inicia-se a formação da camada gel; a partir desse momento o fluxo sofre uma limitação por *fouling*. O fluxo crítico é função de duas forças que atuam sobre as partículas: forças repulsivas devido à interação entre partículas que as afastam da superfície da membrana e força de arraste devido ao fluxo permeado que levam as partículas até a membrana. Abaixo do fluxo crítico, a força de arraste é fraca demais para se sobrepor à interação entre partículas coloidais. Acima do fluxo crítico, a força de arraste é forte o suficiente para causar incrustação da membrana [1,4].

O modelo de Bacchin et al. propõe a introdução de interações coloidais na equação tradicional de convecção-difusão através da pressão osmótica do sistema, descrevendo a filtração coloidal e a influência da interação entre partículas devido a interações de forças de superfície, através da pressão osmótica, e utilizando o valor de fluxo crítico [4].

Para esse modelo consideramos que a hidrodinâmica na direção axial não é afetada pelo crescimento da camada de polarização e que o soluto é totalmente retido pela membrana. Essas premissas limitam a investigação do *fouling* da membrana considerando somente polarização de concentração e deposição de partícula e exclui a obstrução de poros. Além disso, o modelo não leva em consideração a interação entre partículas e membrana.

O coeficiente de difusão é calculado a partir da equação de Einstein para difusão e liga pressão osmótica ao coeficiente de difusão, V_p (volume da partícula em suspensão) e m (mobilidade da partícula), conforme demonstrado na equação 3.

$$D = v_p m \frac{d\pi}{d\phi} \quad (3)$$

A mobilidade da partícula é definida pela lei de Stokes e corrigida pela relação de Happel (1958). A relação de Happel está descrita na equação 4 e a equação final para coeficiente de difusão, na equação 5, sendo a o tamanho do raio da partícula em suspensão.

$$H(\phi) = \frac{6+4\phi^{5/3}}{6-9\phi^{1/3}+9\phi^{5/3}-6\phi^2} \quad (4)$$

$$D(\phi) = \frac{V_p}{6\pi\mu a R_m H(\phi)} \frac{d\Pi}{d\phi} \quad (5)$$

Conforme o soluto se deposita na membrana, a pressão osmótica do sistema se modifica, afetando a transferência de massa até a parede da membrana e através da membrana.

Para a modelagem da filtração coloidal, a influência da interação entre partículas é expressa através da pressão osmótica e de sua variação conforme a concentração de soluto na alimentação da membrana, sendo utilizada como parâmetro para descrever a influência da interação entre partículas coloidais em solução e é calculada pelas contribuições osmóticas entrópica, de forças de Van der Waals e eletroestáticas, conforme a equação 6.

$$\Pi = \Pi_{ent} + \Pi_{vdw} + \Pi_{elec} \quad (6)$$

A magnitude das diferentes contribuições à pressão osmótica é função da concentração de vírus na solução, do tamanho do vírus e de parâmetros físico-químicos.

O primeiro termo, correspondente à contribuição entrópica, é calculado por uma aproximação de Hall (1972), conforme as equações 7, 8 e 9.

$$\Pi_{ent}(\phi) = \frac{3KT}{4\pi a^3} \frac{(1+\phi+\phi^2-0,67825\phi^3-\phi^4-0,5\phi^5-X\phi^6)}{1-3\phi+3\phi^2-1,04305\phi^3} \quad (7)$$

$$\text{Sendo } X = 6,2028 \exp[(\phi_{cp} - \phi)\{7,9 - 3,9(\phi_{cp} - \phi)\}] \quad (8)$$

O termo ϕ_{cp} é a fração de volume closed packed, considerando-se que a partícula tem número de coordenação igual a 12:

$$\phi_{cp} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \quad (9)$$

A contribuição de forças de Van der Waals para pressão osmótica é calculada conforme a equação 10. Ela é obtida através da diferenciação da energia livre de Van

der Waals em relação ao número de moléculas de solvente livre, conforme descrito por Johnsson e Johnsson, 1996.

$$\Pi_{\text{vdw}}(\phi) = \frac{-Z_n A}{48\pi a^3} \frac{\phi^3}{(\phi_{\text{cp}} - \phi_{\text{cp}}^{1/3} \phi_{\text{cp}}^{2/3})^2} \quad (10)$$

O termo Z_n é o número de coordenação das partículas em solução que, como se considera que a partícula é hexagonal, é igual a 12.

As equações 9 e 10 levam em consideração a fração de volume closed packed para contar com os efeitos de população sobre a partícula em solução.

A contribuição de forças eletrostáticas para pressão osmótica é calculada usando a equação 11. Essa equação é obtida através da abordagem de Wigner-Seitz e da solução da equação de Poisson-Boltzmann para duas placas carregadas, conforme derivado por Bowen e Jenner (1995).

$$\Pi_{\text{elec}}(\phi) = \frac{\varepsilon N_A k T c_0}{Z_n} \left[\cosh \left(\frac{ka\zeta^*}{ka\phi^{-\frac{1}{3}} \cosh\left\{ka\left(1-\phi^{-\frac{1}{3}}\right)\right\} + \sinh\left\{ka\left(1-\phi^{-\frac{1}{3}}\right)\right\}} \right) - 1 \right] \quad (11)$$

Conforme há o aumento da concentração de sólidos na membrana, a pressão osmótica atinge seu ponto máximo, que corresponde ao ponto de fluxo crítico e à fração volumétrica crítica. A partir deste valor crítico a suspensão tende a se tornar instável e ocorre uma transição que Bacchin et al. caracteriza como transição de estado disperso para estado sólido, ou seja, da polarização de concentração para *fouling* da membrana. Utiliza-se a pressão osmótica para descrever as propriedades do fluido e o máximo de pressão que corresponde à transição para *fouling*.

À baixa concentração viral a pressão osmótica é dominada por contribuições entrópicas, enquanto para alta concentração viral a contribuição entrópica é insignificante e a contribuição de interações eletrostáticas é a mais dominante. As forças de Van der Waals que afetam a pressão osmótica predominam em relação às outras contribuições a partir de um dado valor de concentração crítica, em que há queda considerável da pressão osmótica.

A figura 15 é um gráfico de pressão osmótica em relação à fração volumétrica de partícula coloidal obtido por Bacchin et al. que demonstra como as contribuições de pressão osmótica se alteram no ponto crítico.

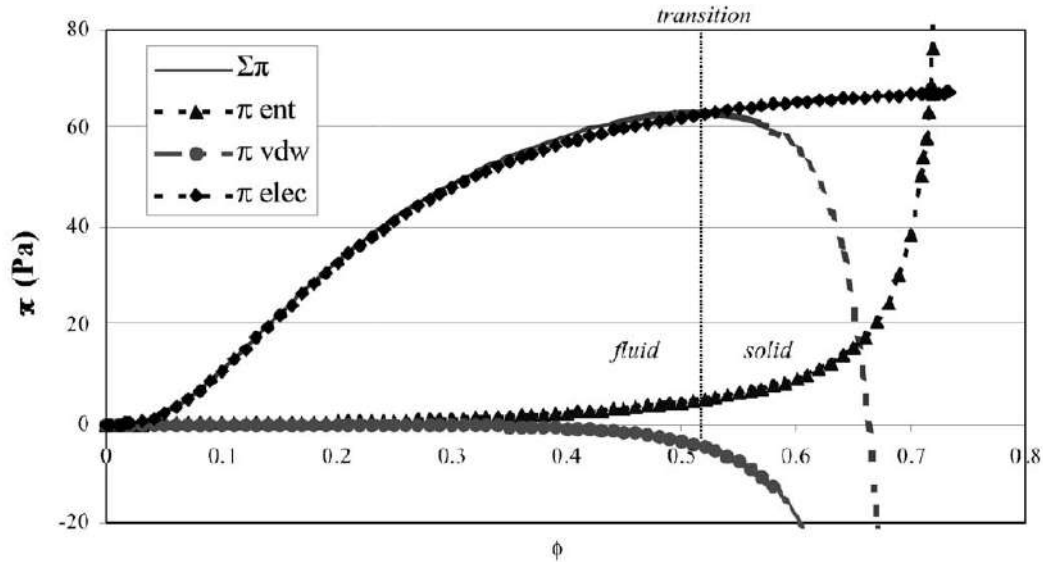


Figura 15: Variação de pressão osmótica com fração volumétrica para partícula coloidal

A hidrodinâmica e a transferência de massa através da membrana são descritas através de equações diferenciais baseadas no balanço de volume (equação 12), no balanço de massa através do eixo x, eixo axial, (equação 15) e combinada com equação de balanço de massa de convecção-difusão na direção z, direção radial (equação 17).

$$\frac{dQ}{dx} = -2\pi R V_w \quad (12)$$

R é o raio interno da membrana, Q é o fluxo volumétrico e u é a velocidade axial. O gradiente de pressão axial ao longo da membrana é definido pelo fator de fricção (f), a partir da expressão da equação 13.

$$\frac{dP}{dx} = -f \frac{Q^2 \rho}{\pi^2 R^5} \quad (13)$$

Em que ρ é a densidade da suspensão e para regime laminar e o fator de fricção depende das condições de escoamento. Para escoamento laminar, o fator de fricção é definido pela relação de Poiseuille (equação 14) e para escoamento turbulento, pela correlação de Blasius (equação 14.2).

$$f = \frac{16}{Re} \quad (14)$$

$$f = \frac{0,0791}{Re^{\frac{1}{4}}} \quad (14.2)$$

Em estado estacionário o fluxo de matéria em suspensão ao longo do canal é constante e é igual ao fluxo de massa de entrada no filtro. A equação 15 é uma

representação da soma de fluxo mássico no seio da solução e do fluxo mássico na camada limite (de espessura δ), ou seja, a camada de polarização.

$$\int_0^R ru\phi dr = \phi_b \frac{Q}{2\pi} + R \int_0^\delta \mu(\phi - \phi_b) dz = \frac{Q_0 \phi_b}{2\pi} \quad (15)$$

A equação 15 pode ser reescrita como:

$$Q = Q_0 - \frac{2\pi R}{\phi_b} \int_0^\delta \mu(\phi - \phi_b) dz \quad (15.2)$$

A viscosidade (μ) é calculada pela fórmula de Eilers-Chong, sendo uma função da fração volumétrica, conforme a equação 16.

$$\frac{\mu(\phi)}{\mu_b} = \left[1 + \frac{1,25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{cp}}} \right]^2 \quad (16)$$

A transferência de massa na direção radial é descrita pela equação de convecção-difusão levando em consideração o efeito de interações entre partículas coloidais. É uma função de fração volumétrica de soluto.

$$-V_w \phi - D(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad (17)$$

Partindo da suposição de que a força de cisalhamento ao longo da espessura da camada limite é igual à força de cisalhamento na parede e manipulando variáveis, pode-se deduzir a equação 18:

$$Q = Q_0 + \frac{\pi R^2 P'(x)}{\phi_b V_w^2} \int_{\phi_w}^{\phi_b} D(\phi) \int_{\phi_w}^{\phi} \frac{D(\phi')}{\phi' \mu(\phi')} d\phi' d\phi \quad (18)$$

A equação 18 pode ser reescrita com auxílio da equação 13, fornecendo:

$$V_w = \frac{Q}{R} \sqrt{\frac{\rho f}{\phi_b \pi R} \frac{G(\phi_b, \phi_w)}{Q_0 - Q}} \quad (19)$$

A função G, inserida como equação 20, foi utilizada para auxiliar cálculos, sendo o termo D, que deve ser calculado pelas equações 4 e 5.

$$G(\phi_b, \phi_w) = \int_{\phi_b}^{\phi_w} D(\phi) \int_{\phi}^{\phi_w} \frac{D(\phi')}{\phi' \mu(\phi')} d\phi' d\phi \quad (20)$$

A equação 19 relaciona a velocidade de escoamento à concentração de soluto na parede da membrana. Outra relação ligando esses dois parâmetros é necessária para determinar completamente o sistema. Essa relação é obtida utilizando a pressão osmótica para descrever a velocidade de escoamento através da membrana, conforme a

equação 21. A equação 21 foi obtida a partir do modelo de transferência de massa de pressão osmótica:

$$V_w = \frac{P(x) - \Pi(\phi_w)}{\mu_o R_m} \quad (21)$$

As equações 19 e 21 podem ser resolvidas simultaneamente para fornecer ϕ_w e V_w . Esse sistema algébrico não linear pode ser combinado com as equações ordinárias diferenciais citadas como equações 12 e 13 para que, através de um método numérico para dados valores de pressão e fluxo volumétrico, são obtidos velocidade de escoamento de permeado e fração volumétrica de soluto sobre a parede em função da pressão transmembrana [4].

3.1 Mecanismo de deposição

Se a fração volumétrica de soluto na parede da membrana (ϕ_w) é menor do que a fração de volume crítica (ϕ_c), somente polarização de concentração ocorre. No entanto, se o valor de ϕ_w calculado for maior do que ϕ_c , indica que a alta concentração na parede da membrana causou a deposição de partícula. Nesse caso, há deposição de partícula e a equação de permeação (equação 21) deve incluir o termo de resistência hidráulica da camada gel (R_c), resultando na equação 22.

$$V_w = \frac{P(x) - \Pi(\phi_c)}{\mu_o (R_m + R_c)} \quad (22)$$

No entanto, R_c é um valor desconhecido. Portanto, assume-se que a espessura da camada gel irá aumentar até que o valor de R_c seja atingido, de maneira a equação 22 estará de acordo com as equações 19 e 20, de forma que ϕ_w é igual a ϕ_c , conforme ilustrado pelo esquema da figura 16.

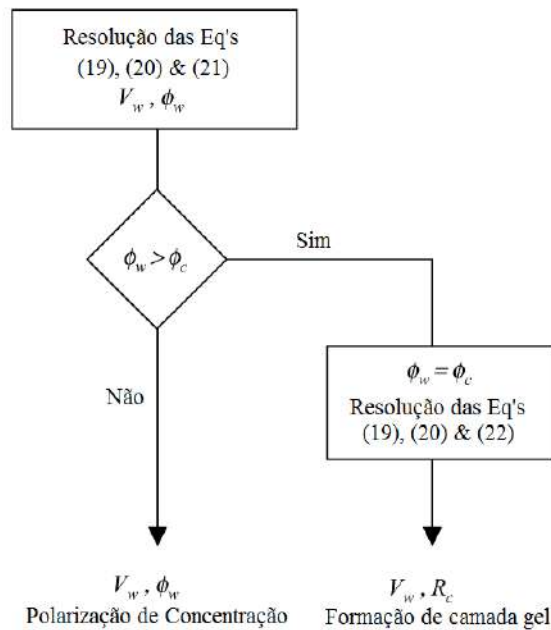


Figura 16: Esquema representativo dos cálculos realizados para determinar valores de V_w , R_c e ϕ_w

Finalmente a equação 22 pode ser usada para calcular a razão entre R_c e R_m . A espessura da camada gel não pode ser especificada, a não ser que densidade e resistência hidráulica seja conhecidas, portanto assume-se que a espessura da camada gel é negligenciável em relação ao raio da membrana e assim que o crescimento da camada de deposição não afeta o fluxo axial [4].

3.2 Discussão Sobre o Modelo

O modelo permite o cálculo do perfil de concentração e da velocidade de escoamento ao longo da membrana. Os resultados de perfil de concentração de filtração de colóide de raio de 5 nm publicados por Bacchin et al. demonstraram como claramente ocorre a polarização de concentração na membrana ao longo do eixo axial. Bacchin et al. realiza também cálculo do fluxo local através da membrana (V_w) e da fração de volume (ϕ_w) na parede da membrana em função do gradiente de pressão transmembrana (GPM), plotando gráficos com esses dados. Ambos os gráficos obtidos por Bacchin et al. mostram comportamento típico de processo de ultrafiltração, de aumento linear do fluxo ao inicialmente aumentar-se o GPM atingindo a dado GPM o fluxo crítico, onde inicia-se a formação de camada gel e em seguida o fluxo atinge um valor estacionário, chamado de fluxo limite. Bacchin et al. também observou como a resistividade da camada gel, calculada pelo modelo, pode ser calculada a partir do valor

do GPM que corresponde ao início do fluxo estacionário, confirmando a transição para *fouling* da membrana nesse exato ponto. O modelo consegue mostrar que o *fouling* da membrana devido ao crescimento da camada gel pode ser visualizado como sequência natural da polarização de concentração.

O trabalho de Bacchin et al. também realizou cálculos com partícula de raio de 100 nm, encontrando uma diferença de comportamento para partículas deste tamanho. A limitação de fluxo para essa partícula resulta principalmente da polarização da concentração, criando uma diferença de pressão osmótica que limita o fluxo antes do GPM alto suficiente para causar fluxo crítico seja atingido, portanto não há uma transição clara entre fluxo crítico e fluxo limitante. A pressão osmótica é uma propriedade chave para o modelo, que afeta a velocidade de escoamento através da membrana e controla o acúmulo de soluto sob a membrana.

4. Metodologia

Nesse capítulo são descritos o método de modelagem e simulação matemática de filtração de colóide, baseado no modelo de Bacchin et al., descrito no capítulo anterior. A modelagem da filtração foi feita utilizando as equações 19, 20 e 21. As duas primeiras são obtidas através da equação de transporte de massa por difusão e convecção e a terceira equação determina relação entre pressão osmótica e velocidade de permeado e provém da lei de Darcy para permeabilidade e do modelo osmótico de transporte através de membrana. As constantes utilizadas foram: κ , o inverso do comprimento de Debye; A , a constante de Hamaker e N_A , número de Avogadro.

A simulação foi feita baseada em dados de operação de pesquisa sobre membrana cerâmica de ZSY, produzida em estágio no Advanced Ceramics Institut na Universidade de Bremen e os métodos de produção, caracterização e resultados dos capilares estão detalhados no apêndice A. As equações propostas pelo modelo de Bacchin et al. foram solucionadas através do método de Newton-Raphson com o software Mathcad.

4.1 Modelagem da Filtração de Vírus

A modelagem da membrana de ZSY produzida foi feita baseada no modelo esclarecido no item 3.1. O modelo e os cálculos referentes a ele foram realizados no

software Mathcad e a sequência de cálculos implementada está detalhada no apêndice B.

Na modelagem do problema no Mathcad, inicia-se descrevendo as equações de pressão osmótica (equações 6 a 11), de cálculo da viscosidade (equações 4 e 16) e definindo os parâmetros necessários, que são potencial zeta do vírus (o soluto), raio do vírus e parâmetro de Debye-Hückel, cujo significado físico é a espessura da camada difusa, para então calcular o valor de ϕ_c . A fração de volume crítica é a raiz da derivada pressão osmótica em relação a fração volumétrica de soluto, pois sabemos que conforme a concentração varia, a pressão osmótica atinge valor máximo no ponto de concentração crítica. Pode-se então a partir das equações implementadas construir gráfico de pressão osmótica em função da fração volumétrica de soluto.

Para o cálculo da viscosidade, considera-se que a viscosidade no seio da solução é igual a 10^{-3} kg/m·s e implementa-se a equação 16 para cálculo da viscosidade em função da fração volumétrica de soluto.

Em seguida define-se no Mathcad a equação 5 para cálculo do coeficiente de difusão, que será utilizada para resolver equações subsequentes, as equações 19 e 20. E a equação 21, que auxilia a solução das equações 19 e 20.

São definidas também equações de volume de partícula (considerando-a uma esfera) e de fluxo volumétrico e as variáveis que necessitam ser implementadas no modelo: fração volumétrica inicial de soluto no seio da solução (ϕ_b), raio e comprimento da membrana tubular.

Em seguida, com definição da equação do fator de fricção (equação 14), da permeabilidade e resistividade da membrana, implementa-se a equação 21. Conforme evidenciado na figura 16, as equações 19 e 21 são solucionadas com auxílio da equação 20, com objetivo de encontrar valores de V_w e ϕ_w em função da pressão transmembrana a partir de valores inicialmente estimados da pressão e de ϕ_w , para faixa de operação anterior ao *fouling* da membrana.

Inicia-se os cálculos implementando a equações 19 e 21. A equação obtida através da combinação dessas duas equações é solucionada pelo método de Newton-Raphson, admitindo-se tolerância de 10^{-8} . Calcula-se ϕ_w e V_w para faixa de pressão e é possível criar gráficos de ϕ_w e de V_w em função da pressão transmembrana.

Foram fornecidos ao modelo os parâmetros da tabela 2 específicos da membrana de ZSY e do vírus MS2, obtidos do estudo de Werner et al:

Tabela 3: Parâmetros da membrana de ZSY obtidos do trabalho experimental de Werner et. al.

a - raio do soluto (vírus)	$12,5 * 10^{-9}$ m
R – Raio do capilar	0,4 mm
L – Comprimento do capilar	0,05m
Lp – Permeabilidade da membrana	$3,668 * 10^{-10}$ m/sPa
Potencial zeta – Membrana funcionalizada com TPDA	-0,03 V
ϕ_b – fração volumétrica de soluto no seio da solução	0,001
A – Constante de Hamaker	10^{-20} J
μ – Viscosidade do Solvente (água a 25°C)	10^{-3} kg/m.s

O raio do soluto afeta o cálculo da pressão osmótica, que varia conforme o raio da partícula, portanto afeta também o valor de fração volumétrica de soluto crítica, ou seja, o ponto em que se atinge o fluxo limite e onde inicia-se o *fouling* da membrana. O raio da partícula é também inversamente proporcional ao coeficiente de difusão. Quanto maior o raio da partícula, menor será o coeficiente de difusão. Assim como o raio da partícula, o potencial zeta afeta a pressão osmótica do sistema, mais especificamente, a contribuição eletrostática da pressão osmótica, visto que o potencial zeta está diretamente relacionado à carga de superfície da partícula. O raio e o comprimento do capilar afetam o cálculo do seu fluxo volumétrico e da velocidade de escoamento de permeado. A permeabilidade da membrana é fortemente dependente das mudanças no tamanho dos poros, que sofrem modificações conforme o método de produção da membrana. A permeabilidade afeta a resistividade da membrana, sendo os dois parâmetros inversamente proporcionais, logo a permeabilidade afeta fortemente o fluxo de permeado.

5. Resultados e Discussão

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir da modelagem da filtração de coloides no software Mathcad. Os cálculos utilizados estão explicitados no apêndice B. A modelagem foi realizada utilizando parâmetros idênticos aos utilizados por Werner et al., como detalhados no apêndice A, para que os resultados obtidos na simulação pudessem ser comparados com os resultados experimentais deste estudo. Além disso, foram feitas variações de determinados parâmetros na simulação para identificar a sua influência na polarização da concentração e formação de camada gel.

5.1 Modelagem da Filtração de Vírus

Através da modelagem é possível calcular a pressão osmótica do sistema em função da fração volumétrica e determinar o ponto de fração volumétrica crítica (ϕ_c), encontrando-se valor de fração volumétrica de soluto (ϕ) igual a 0,461 e pressão osmótica de aproximadamente 10^3 Pa. A partir de $\phi_c=0,461$ inicia-se a incrustação da membrana devido à deposição de soluto e formação da camada gel.

O gráfico da figura 17 foi obtido através do modelo elaborado no Mathcad. Ele demonstra a variação da pressão osmótica em função da fração volumétrica. O gráfico demonstra como a pressão osmótica aumenta exponencialmente conforme a fração volumétrica também cresce até atingir seu ponto máximo, que corresponde ao ponto de fração volumétrica crítica (ϕ_c). A partir do ponto crítico a pressão osmótica cai bruscamente e não possui mais significado físico, pois o sistema sofre uma transição de fase dispersa para estado sólido, conforme se inicia a deposição de soluto.

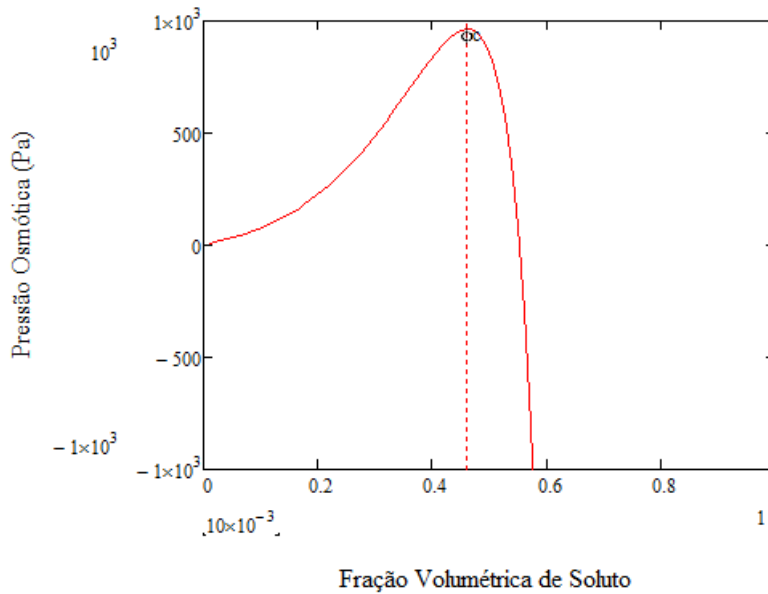


Figura 17: Gráfico de variação de pressão osmótica (em Pa) em função da fração volumétrica.

As equações detalhadas no capítulo 3 do modelo de Bacchin et al. implementadas e solucionadas no software Mathcad utilizando o método de Newton-Raphson, fornecem os gráficos da figura 18, de velocidade de escoamento na parede da membrana (V_w) por pressão transmembrana (GPM), e da figura 19, de fração volumétrica na parede da membrana (ϕ_w) por GPM.

O gráfico da figura 18 de velocidade de escoamento na parede da membrana em função do GPM comporta-se a princípio como uma reta. A partir de GPM de aproximadamente $5 \cdot 10^4$ Pa os valores de V_w calculados passam a ser muito próximos um do outro, indicando que a velocidade de permeado tende a atingir um valor constante e independente da pressão transmembrana. O valor constante que a velocidade de permeado assume é de aproximadamente $2 \cdot 10^{-5}$ m/s.

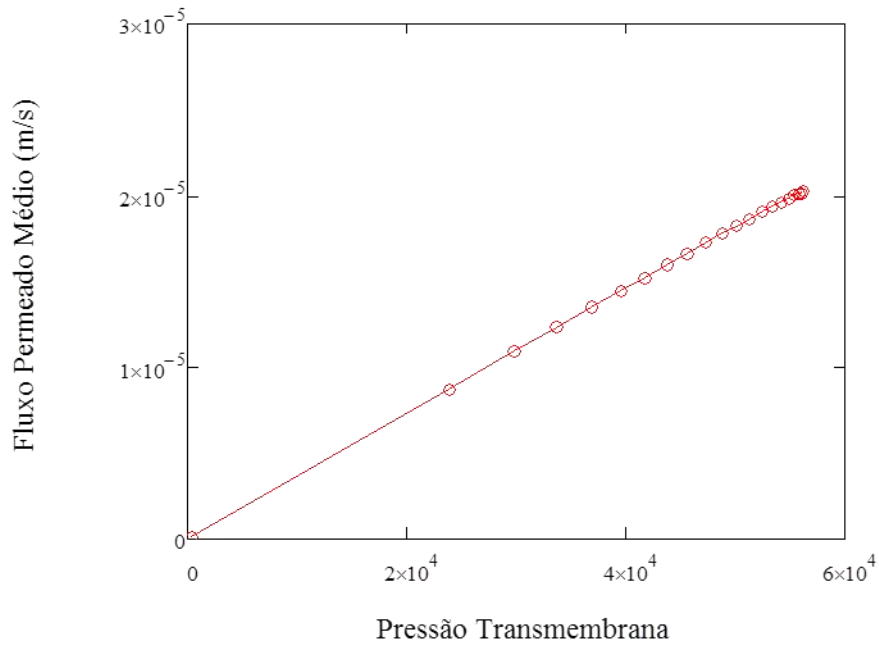


Figure 18: Gráfico de fluxo permeado médio em m/s por gradiente de pressão transmembrana em Pa

No gráfico de fração de soluto na parede da membrana por pressão transmembrana da figura 19 a fração volumétrica na parede aumenta exponencialmente em relação à pressão transmembrana. A partir de aproximadamente $5,6 \cdot 10^4$ Pa, que conforme visto no gráfico anterior corresponde ao ponto em que a velocidade de permeado tende a tomar valor constante e se inicia a limitação do fluxo de permeado, a fração volumétrica na parede da membrana aumenta rapidamente enquanto a pressão transmembrana pouco se altera. O aumento rápido da fração volumétrica sobre a parede significa que a partir desse ponto o soluto se deposita rapidamente sobre a membrana, causando limitação do fluxo e marcando o início da formação de camada gel, conforme também observado também no gráfico de velocidade de permeado por pressão transmembrana, no momento que V_w tende a um valor constante. A partir desse ponto inicia-se a incrustação da membrana devido à deposição de sólidos

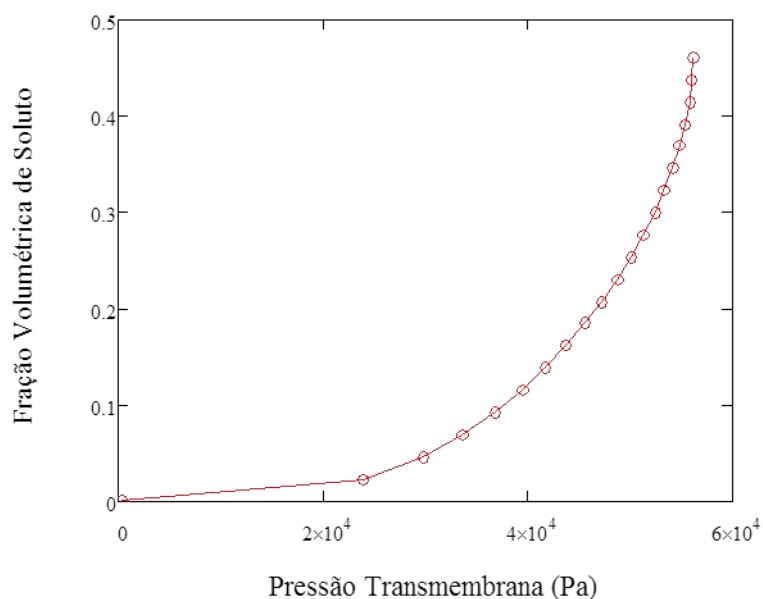


Figura 19: Gráfico de fração volumétrica na parede por gradiente de pressão transmembrana em Pa

Os gráficos obtidos de velocidade de permeado e fração volumétrica de soluto na parede por pressão transmembrana demonstram que a partir da pressão de aproximadamente $5,6 \cdot 10^4$ Pa a velocidade de permeado na parede atinge um valor que permanece constante independente do gradiente de pressão, enquanto nessa faixa de gradiente de pressão a fração volumétrica de soluto na parede cresce exponencialmente e extremamente rápido. Esses resultados são condizentes com os gráficos padrões de ultrafiltração de transição para fluxo crítico devido ao *fouling* da membrana. Os gráficos de fluxo e concentração de soluto sobre a parede da membrana dão suporte à escolha de parâmetros operacionais, pois permitem identificar o *fouling* da membrana e, portanto indicam como evita-lo.

É importante ressaltar que os gráficos das figuras 18 e 19 demonstram o comportamento da membrana até o ponto de fluxo crítico. Após atingir-se o fluxo crítico, o comportamento usual da membrana é de adotar um fluxo constante e totalmente independente da pressão, chamado de fluxo limite. Na faixa entre fluxo crítico e fluxo limite ocorre formação de camada gel e *fouling*. Nos cálculos implementados no Mathcad nesse trabalho, buscou-se identificar o momento em que o *fouling* se inicia através das equações 19, 20 e 21, conforme demonstrado na figura 15. A partir do ponto crítico inicia-se a deposição e deve-se inserir nos cálculos a equação 22, que não foi implementada no modelo.

Os gráficos obtidos para a membrana cerâmica de ZSY através do modelo de Bacchin et al. possuem, conforme o esperado, comportamento típico de ultrafiltração. Portanto pode-se afirmar que o modelo combina efeitos de interações de superfície e hidrodinâmica de modo a obter resultados qualitativamente adequados.

O modelo mostra capacidade de descrever a transição entre polarização de concentração e formação de camada gel através de relação entre formação de gel e ponto crítico, que causa declínio do transporte de permeado através da membrana.

As interações coloidais afetam propriedades difusivas da dispersão e formação de camada gel, sendo a relação entre pressão osmótica e fração volumétrica de soluto um elemento chave para descrição do *fouling* da membrana e do seu efeito no fluxo, visto que a velocidade de escoamento é dependente da pressão osmótica do sistema, que por sua vez varia conforme a fração volumétrica de soluto na parede da membrana.

A análise dos dados experimentais obtidos da pesquisa realizada no Ceramics Institut, em Bremen, Alemanha, forneceu dados sobre membrana cerâmica de ZSY que foram utilizados para implementação da modelagem matemática do processo. Através dos experimentos realizados no Ceramics Institut obtém-se a permeabilidade da membrana, sua área superficial e potencial zeta do vírus. Com esses dados foi possível realizar a modelagem no Mathcad, que forneceu resultados sobre o comportamento da membrana, prevendo parâmetros de processo para funcionamento ideal do filtro e como evitar *fouling* dele e prevendo a velocidade de escoamento.

A modelagem fornece uma estimativa da velocidade de escoamento do permeado através da membrana em função da pressão transmembrana. À pressão transmembrana de $5,6 \cdot 10^4$ Pa, a estimativa encontrada através do modelo é de escoamento de permeado a aproximadamente $2 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Conforme descrito no apêndice A, os resultados experimentais de fluxo de permeado da membrana de ZSY foram obtidos através de ensaio de filtração de vírus contínuo à pressão de operação constante de $0,5 \cdot 10^5$ Pa durante quatro dias. O fluxo obtido inicial é de 130 L/h.m², que corresponde a $3,6 \cdot 10^{-5}$ m/s. Esse fluxo decresce continuamente ao longo do tempo, chegando ao valor de 50 L/h.m², que corresponde a $1,4 \cdot 10^{-5}$ m/s após 4 dias de operação. O declínio do fluxo de permeado em operação transiente indica efeito de polarização de concentração e *fouling* sobre a membrana. Constata-se, portanto que através do modelo matemático baseado no estudo de Bacchin et al. obtém-se uma estimativa razoável da velocidade de escoamento de permeado

através da membrana, pois o valor encontrado pelo modelo se encontra dentro da faixa de valores de velocidade de escoamento encontrados experimentalmente.

5.2 Efeito da Variação de Parâmetros

No item anterior, a modelagem foi realizada com parâmetros idênticos aos das condições experimentais realizadas, com objetivo de comparar os resultados obtidos pela simulação com os resultados obtidos experimentalmente. Com foco em investigar a influência de diversos parâmetros do meio filtrante e do filtro no processo de separação por membrana e na formação de camada gel, foi feita a variação de parâmetros implementados no modelo matemático no Mathcad de modo que a influência de cada um desses parâmetros no processo pudesse ser estudada. Os parâmetros variados foram: Tamanho de partícula, força iônica do meio, potencial zeta e permissividade da membrana. A cada parâmetro variado, mantiveram-se os outros parâmetros no valor base (o valor das condições experimentais). As variações feitas estão demonstradas na tabela 3.

Tabela 4: Variação dos parâmetros do processo implementados no Mathcad:

Parâmetro	Simulação base (condições experimentais)	Varição I	Varição II
Tamanho de partícula (nm)	12,5	1	800
Força iônica (mol/L)	10^{-5}	0,001	0,9
Potencial zeta (V)	-0,03 V	-0,5 V	0,4 V
Permeabilidade (m/s.Pa)	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$0,1 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-9}$

5.2.1 Tamanho de partícula

A faixa de tamanho usual de partículas coloidais é entre 1 e 1000 nm. O valor das condições experimentais é próximo do mínimo desta faixa e as variações foram feitas entre extremos para identificar o efeito do aumento do tamanho de partícula.

Para tamanho de partícula igual a 1 nm e 800 nm os gráficos de pressão osmótica em função de fração volumétrica de soluto estão mostrados a seguir na figura 20. O gráfico para tamanho de partícula de 1 nm tem comportamento esperado. A pressão osmótica aumenta exponencialmente conforme a fração volumétrica também cresce até atingir seu ponto máximo, que corresponde ao ponto de fração volumétrica crítica, a partir do qual a pressão osmótica cai bruscamente. Para tamanho de partículas de 1 o máximo da pressão osmótica atingido é de $2 \cdot 10^6$ Pa a fração volumétrica 0,461 (igual ao encontrado na simulação base). Para partículas de tamanho 800 nm o

gráfico obtido demonstra valores de pressão osmótica baixos, muito próximos a zero, atingindo ponto crítico a pressão osmótica de aproximadamente 0,003 Pa a fração volumétrica crítica também de 0,461, como na simulação base. Independente do tamanho da partícula, a incrustação da membrana ocorre a mesmo valor de fração volumétrica.

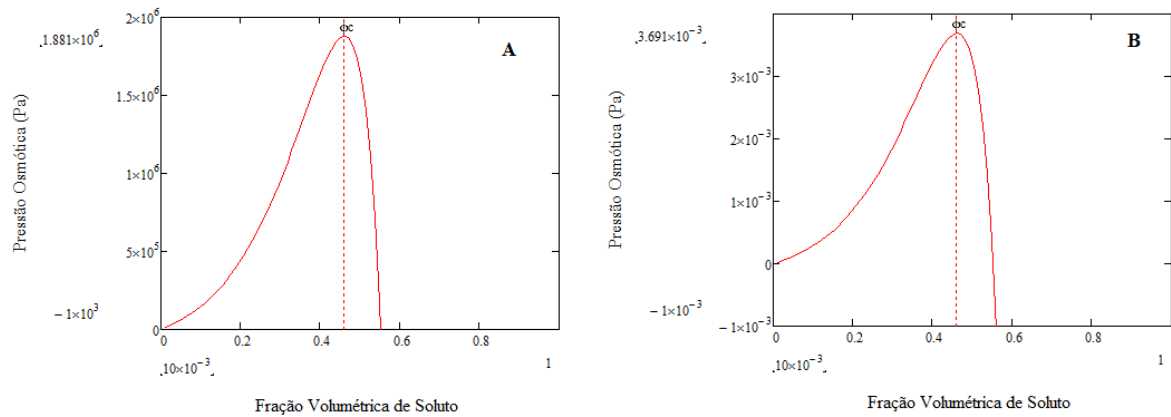


Figura 20: Gráficos de pressão osmótica em função da fração volumétrica em simulação de tamanho de partícula de 1 nm (A) e 800nm (B)

Os resultados de velocidade de permeado e fração volumétrica de soluto sobre a parede da membrana em função de GPM são mostrados a seguir nas figuras 21 e 22.

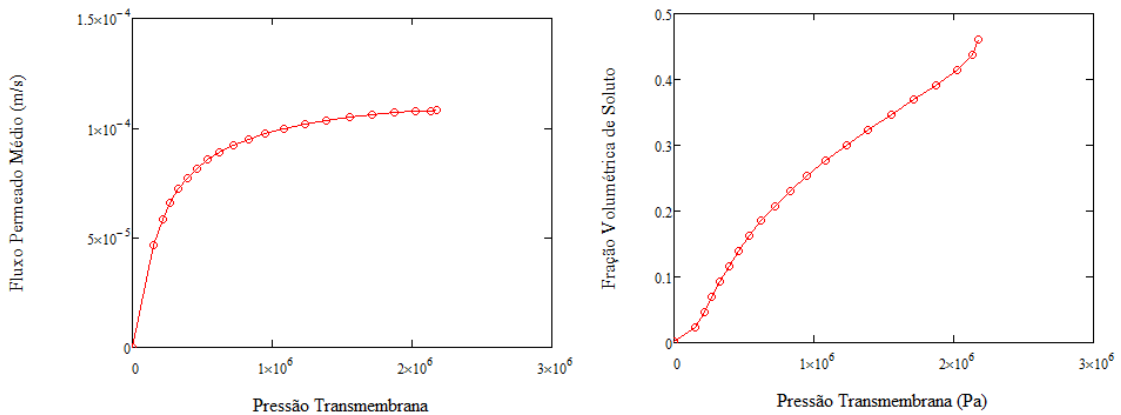


Figura 21: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para tamanho de partícula 1 nm

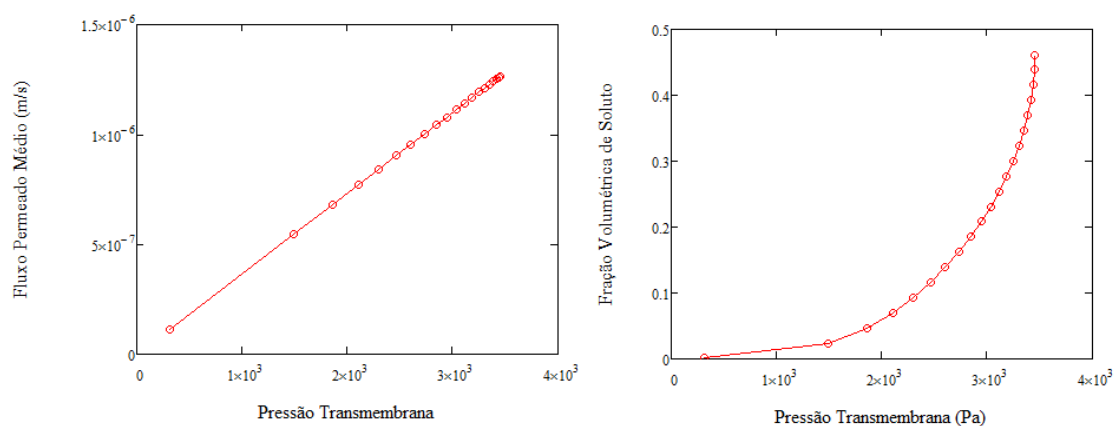


Figura 22: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para tamanho de partícula 800 nm

O gráfico de velocidade de permeado em função da pressão transmembrana correspondente à partícula de 1 nm tem comportamento exponencial e atinge velocidade de $1 \cdot 10^{-4}$ m/s a GPM de aproximadamente $2 \cdot 10^6$ Pa. A fração volumétrica de soluto sobre a parede da membrana cresce exponencialmente em relação à pressão transmembrana e também à pressão transmembrana de aproximadamente $2 \cdot 10^6$ Pa a fração volumétrica passa a crescer extremamente rápido de modo que a mínima variação da pressão leva a fração volumétrica a tender ao infinito. Identifica-se em relação às condições base o valor de velocidade de permeado cresce e que a pressão transmembrana na qual a fração volumétrica sobre a parede sofre aumento expressivo, é também mais alta do que a pressão na modelagem base. Isso significa que com tamanho de partícula igual a 1 nm, a membrana atinge maior velocidade de permeado e a incrustação ocorre sobre a pressão transmembrana mais alta, indicando maior resistência da membrana à operação a alta pressão frente a incrustação da membrana. Esse aspecto é esperado de partícula de menor tamanho, pois essas partículas têm menor tendência à polarização da concentração e *fouling*.

Já nos resultados referentes à partícula de 800 nm, o gráfico de velocidade de permeado em função da pressão transmembrana tem aspecto de reta e tende a valor constante de velocidade de $1,25 \cdot 10^{-6}$ m/s a pressão transmembrana de aproximadamente $3,5 \cdot 10^3$ Pa. O gráfico de fração volumétrica de soluto sobre a parede sofre inicialmente pouca alteração conforme o aumento da pressão transmembrana, mas passa a crescer exponencialmente em relação à pressão transmembrana, atingindo valor de fração volumétrica máximo a aproximadamente $3,5 \cdot 10^3$ Pa. Confere-se que o valor de velocidade de permeado atingido é menor em comparação ao resultado obtido na

simulação de partícula de 1 nm e na simulação-base e que o *fouling* ocorre a pressão transmembrana mais baixa do que nas simulações a tamanhos das partícula menores. Tal efeito é esperado, devido ao aumento da propensão a ocorrência de polarização de concentração e *fouling*, conforme aumenta-se o tamanho da partícula em solução.

5.2.2 Força iônica

A força iônica foi variada em 0,001 mol/L e 0,9 mol/L, obtendo-se em ambos os casos gráficos de pressão osmótica por fração volumétrica obtidos idênticos aos gráficos obtidos na modelagem utilizando os valores de base. A pressão osmótica cresce exponencialmente até atingir a fração volumétrica crítica, aonde sofre queda abrupta. A similaridade dos resultados indica que a variação da força iônica tem pouco efeito sobre a pressão osmótica total. Os gráficos de pressão osmótica por fração volumétrica estão mostrados na figura 23. Em ambos os casos a fração volumétrica crítica encontrada foi de 0,461, assim como na simulação base.

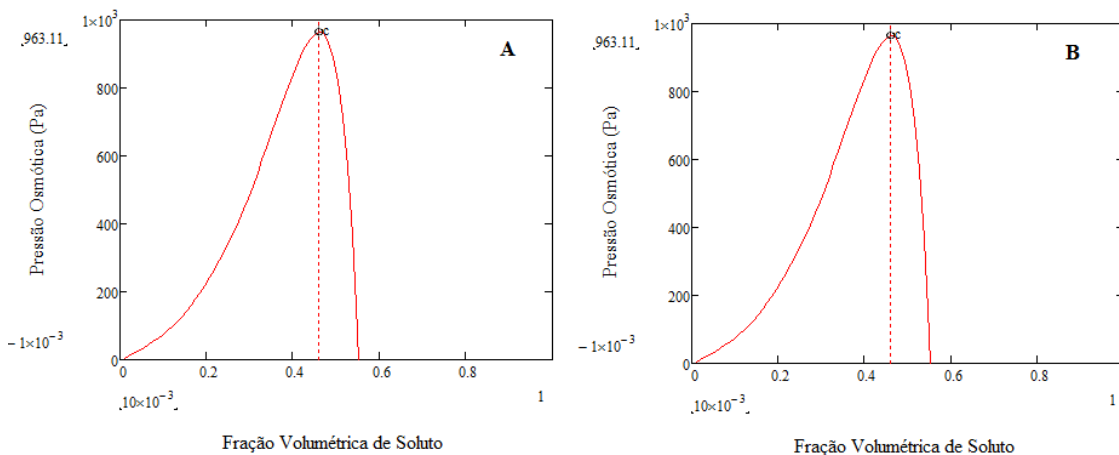


Figure 23: Gráficos de pressão osmótica em função da fração volumétrica em simulação de força iônica de 0,001 mol/L (A) e 0,9 mol/L (B)

As figuras 24 e 25 mostram os gráficos obtidos de velocidade de permeado e fração volumétrica sobre a parede da membrana para força iônica de respectivamente 0,001 mol/L e 0,9 mol/L.

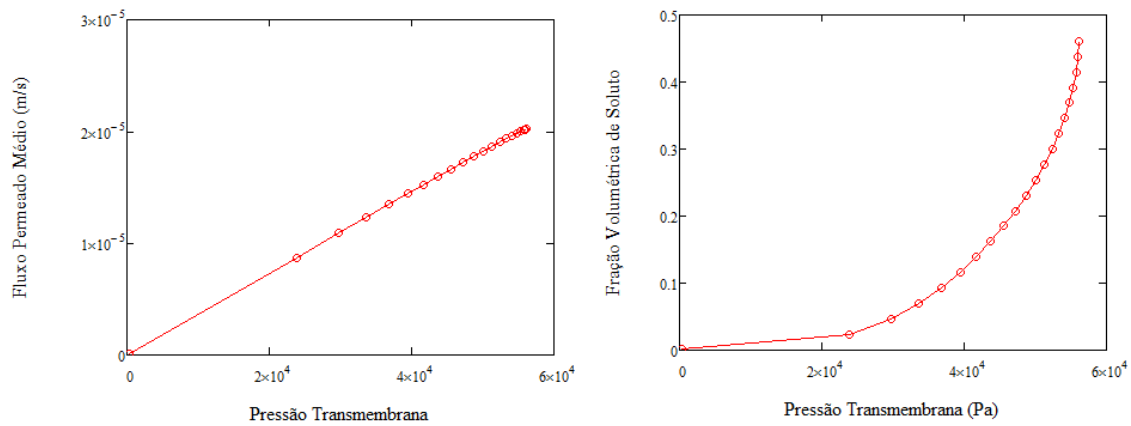


Figura 24: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para força iônica igual a 0,001 mol/L.

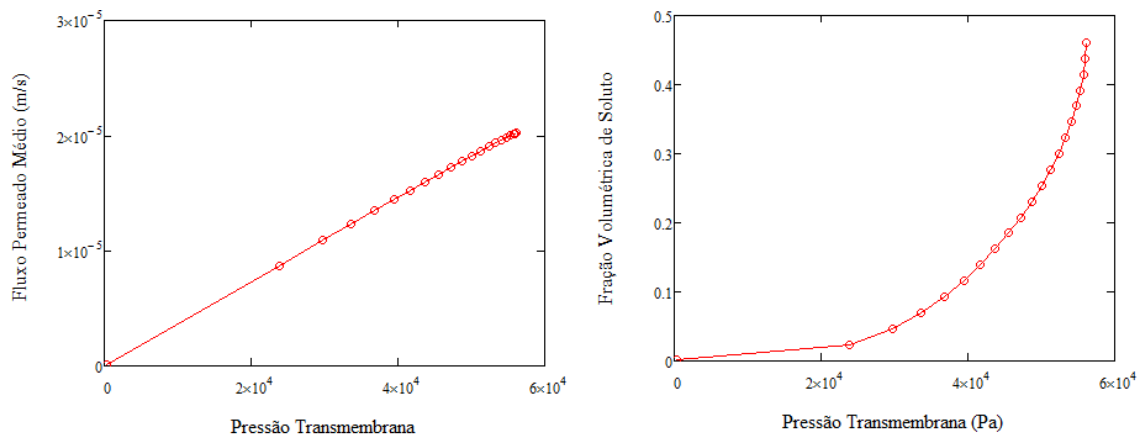


Figura 25: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para força iônica igual a 0,9 mol/L.

Ambos os gráficos mostram o mesmo comportamento e atingem os mesmos valores. O gráfico de velocidade de permeado em função da pressão transmembrana tem aspecto de reta e tende a velocidade constante de $2 \cdot 10^{-5}$ m/s a pressão transmembrana de aproximadamente $5,6 \cdot 10^4$ Pa. O gráfico de fração volumétrica de soluto sobre a parede sofre inicialmente pouca alteração conforme o aumento da pressão transmembrana, mas passa a crescer exponencialmente em relação à ela, atingindo valor de fração volumétrica máxima a aproximadamente $5,6 \cdot 10^4$ Pa. Os resultados obtidos aumentando o valor da força iônica são idênticos aos resultados obtidos na simulação base. Portanto, o aumento da força iônica não surtiu efeito sobre a velocidade do permeado e o *fouling* da membrana. Observou-se, no entanto mudanças no parâmetro de Debye-Hückel calculado pelo programa, conforme mostrado na tabela 4.

Tabela 5: Valores de parâmetro de Debye-Hückel calculados na simulação matemática conforme a variação da força iônica.

Força Iônica em mol/L	10^{-5}	0,001	0,9
Comprimento de Debye-Hückel em nm	97,1	9,71	0,32

O inverso do parâmetro de Debye-Hückel é uma medida da espessura da camada difusa da partícula coloidal, também chamada de comprimento de Debye-Hückel. Conforme a força iônica do meio cresce, a espessura da camada difusa tende a diminuir, devido à compressão da dupla camada realizada por íons em solução, tornando o sistema mais favorável a agregação devido à ação de forças de Van der Waals. Os resultados obtidos para o parâmetro de Debye-Hückel confirmam o que a teoria prediz sobre a influência da força iônica sobre o raio da dupla camada.

Supõe-se que devido ao pequeno tamanho da partícula em questão a alteração da força iônica do meio não tenha surtido efeito sobre a velocidade de permeado da membrana e no processo de incrustação. Conforme detalhado no capítulo 3, o modelo de filtração de coloides utiliza a pressão osmótica para o cálculo da velocidade de permeado, que são inversamente proporcionais. Observando a fórmula de cálculo da contribuição da força de Van der Waals à pressão osmótica, pode-se constatar que tal contribuição é diretamente proporcional ao tamanho da partícula em solução. Portanto, para partículas pequenas, como no caso estudado, a força de Van der Waals tem pouca contribuição à estabilidade das partículas. Mesmo quando o aumento da força iônica torna as partículas coloidais mais vulneráveis a ação da força de Van der Waals, no meio estudado, essa força não é suficiente para acelerar a incrustação da membrana.

5.2.3 Potencial zeta

Os limites desta faixa de curva de potencial foram utilizados para realizar estudo do efeito do potencial zeta sobre o processo foram -0,5V e 0,4V. Estes valores limites foram escolhidos com objetivo de investigar o efeito do pH do meio sobre a incrustação da membrana, pois o pH do meio está diretamente ligado ao potencial zeta. Esses valores foram escolhidos para investigar a influência da magnitude do potencial zeta sobre o processo. A figura 26 mostra as curvas de pressão osmótica por fração volumétrica obtidas para potencial zeta de respectivamente -0,5V e 0,4V.

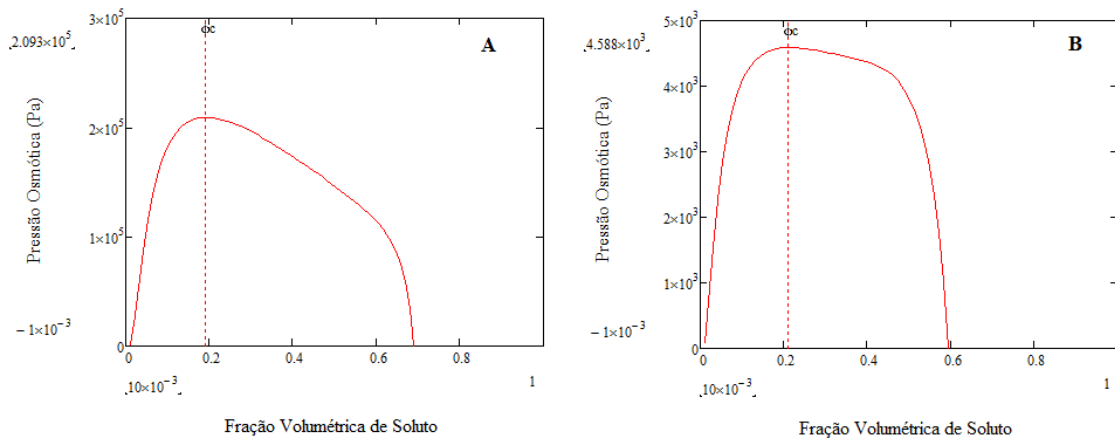


Figura 26: Curva de pressão osmótica em função da fração volumétrica de soluto variando o potencial zeta em $-0,5V$ (A) e $0,4V$ (B)

O resultado encontrado para o maior potencial zeta utilizado, de $-0,5V$, foi de fração volumétrica crítica de $0,192$ e máximo de pressão osmótica de aproximadamente $2 \cdot 10^5$ Pa. Para potencial zeta de $0,4V$, a fração de soluto crítica encontrada foi de $0,211$ e o máximo de pressão osmótica atingido foi de $4,6 \cdot 10^3$ Pa.

As figuras 27 e 28 mostram os gráficos obtidos de velocidade de permeado e fração volumétrica sobre a parede da membrana em função da pressão transmembrana a partir da variação do potencial zeta de respectivamente $-0,5V$ e $0,4V$.

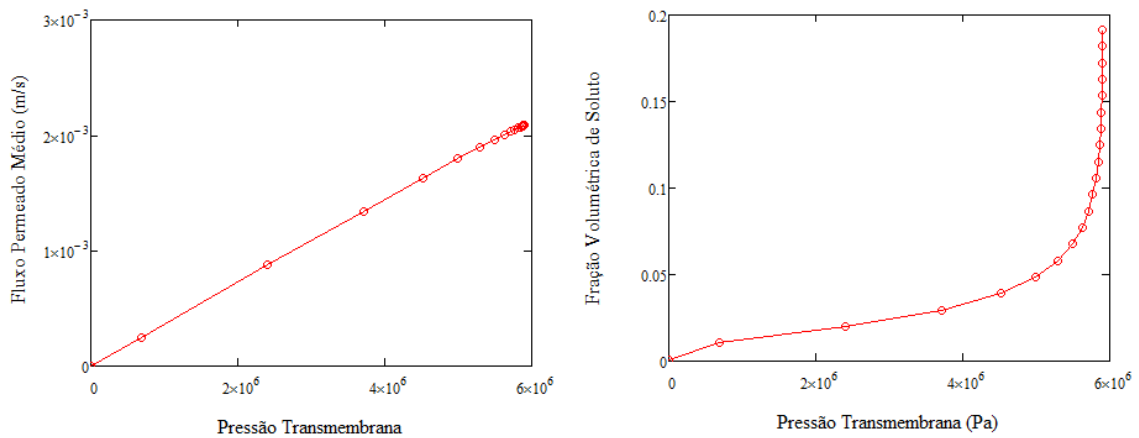


Figura 27: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para potencial zeta $-0,5V$

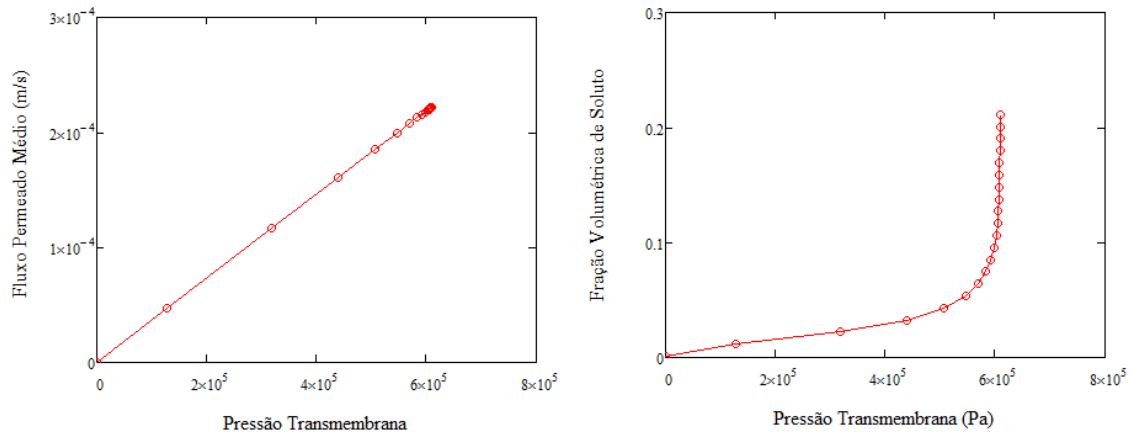


Figura 28: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para potencial zeta 0,4V.

Por definição o potencial zeta consiste no potencial elétrico no plano de cisalhamento da dupla camada, no limite da camada difusa. Portanto o potencial zeta é uma importante medida da estabilidade do sistema e está diretamente ligado à espessura da dupla camada. Quanto maior a magnitude do potencial zeta, menor tende a ser a espessura da camada difusa e quanto menor a espessura da camada difusa, maior é o efeito das forças de Van der Waals, menor o efeito das interações eletrostáticas da dupla camada e maior a tendência à agregação de partículas. A agregação de partículas agrava o *fouling* da membrana, sendo assim, é esperado que conforme se aumenta o potencial zeta, menor seja a velocidade de permeado e menor resistência à pressão transmembrana.

De fato, o resultado esperado foi constatado. A potencial zeta de -0,5V o gráfico de fração de soluto em função da pressão transmembrana cresce extremamente rápido a partir de pressão $6 \cdot 10^6$ Pa, indicando nesse ponto o *fouling* da membrana. À mesma pressão transmembrana a velocidade de permeado atinge um valor constante de aproximadamente $2 \cdot 10^{-3}$ m/s.

Na simulação de maior valor de potencial zeta, de 0,4V, a pressão transmembrana a partir da qual ocorre *fouling*, identificada no gráfico de fração de soluto por pressão transmembrana, ocorre a $6 \cdot 10^5$ Pa, pressão mais baixa do que à potencial zeta de -0,5V, indicando que a membrana suporta menor pressão até ocorrência de *fouling*. Nesta mesma simulação, a velocidade de permeado atinge um valor constante de aproximadamente $2 \cdot 10^{-4}$ m/s a $6 \cdot 10^4$ Pa, atinge menor velocidade de permeado do que verificada a potencial zeta de -0,5V.

Portanto, conforme o esperado, o maior potencial zeta corresponde a menor velocidade de permeado atingida, pois a tendência à incrustação da membrana é maior, devido à maior instabilidade do sistema e tendência a aglomeração de partículas.

5.2.4 Resistência/Permeabilidade da Membrana

A resistência de uma membrana é função de sua resistência mecânica, resistência química, da morfologia de seus poros e da interação entre solvente e membrana. A resistência da membrana (R_m) é função do inverso da permeabilidade, que é a facilidade com que determinado fluido escoar através dela e portanto varia conforme o solvente utilizado. No estudo do efeito da mudança da resistência da membrana, variou-se a sua permeabilidade, baseando-se em valores típicos de membranas cerâmicas (variação I) e polisulfonas (variação II) [23]. Em relação ao valor base de permeabilidade a variação I é menor e a variação II é maior. A permeabilidade da membrana não afeta a pressão osmótica do sistema, portanto os gráficos de pressão osmótica por fração de soluto não sofrem nenhuma alteração com a variação da permeabilidade. É esperado que conforme cresce a permeabilidade da membrana, que o fluxo de permeado aumente. No entanto, o aumento do fluxo de permeado causa também aumento do fluxo de soluto em direção a parede da membrana, o que agrava o processo de polarização de concentração e *fouling* da membrana. As figuras 29 e 30 mostram os gráficos de velocidade de permeado e fração de soluto sobre a parede da membrana em função da pressão transmembrana, obtidos com permeabilidade de respectivamente $0,1 \cdot 10^{-10}$ e $6 \cdot 10^{-9}$ m/s.Pa.

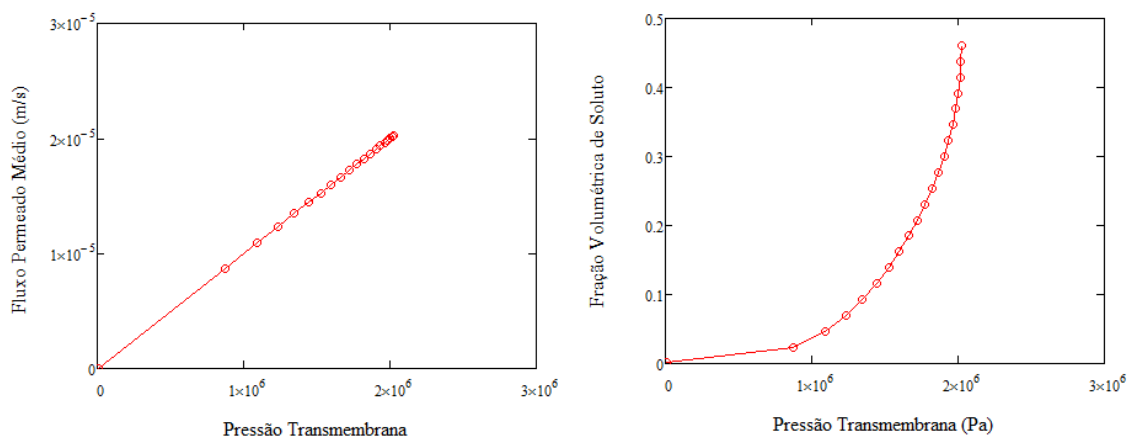


Figura 29: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para permeabilidade igual a $0,1 \cdot 10^{-10}$ m/s.Pa

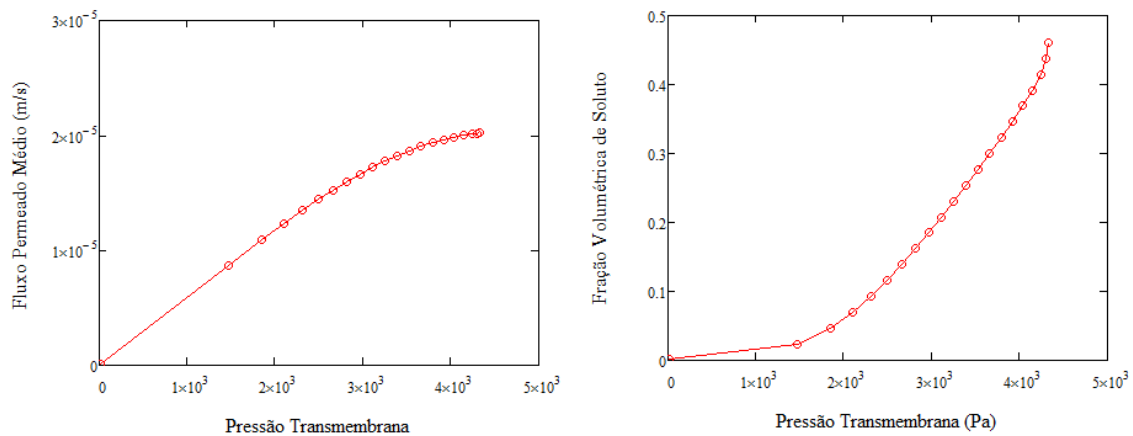


Figura 30: Gráficos de velocidade de permeado (esquerda) e fração volumétrica de soluto na parede da membrana (direita) em função da pressão transmembrana para permeabilidade igual a $6 \cdot 10^{-9}$ m/s.Pa

Conforme esperado, a simulação realizada com maior permeabilidade obteve menor resistência à pressão transmembrana. Na simulação feita a permeabilidade de $0,1 \cdot 10^{-10}$ m/s.Pa, o gráfico de fração volumétrica por GPM é exponencial e mostra que o *fouling* (identificado pelo ponto onde há rápido aumento da fração de soluto sobre a parede da membrana) se inicia a pressão transmembrana de aproximadamente $2 \cdot 10^6$ Pa, enquanto para simulação com permeabilidade de $6 \cdot 10^{-9}$ m/s.Pa o início do *fouling* ocorre a pressão transmembrana de aproximadamente $3 \cdot 10^3$ Pa, ou seja, para maior permeabilidade, a incrustação da membrana ocorre a menor pressão. A membrana de maior permeabilidade possui menor resistência a incrustação, pois o solvente atravessa a membrana com maior facilidade, dessa maneira acelerando a deposição de soluto sobre a membrana. Ao contrário do esperado, não houve mudança na velocidade de permeado ao se alterar a permeabilidade. Nas simulações feitas a permeabilidade de $0,1 \cdot 10^{-10}$ m/s.Pa e de $6 \cdot 10^{-9}$ m/s.Pa a velocidade de permeado atingida é de aproximadamente $2 \cdot 10^{-5}$ m/s, assim como na simulação-base. A mudança na permeabilidade não altera o fluxo de permeado, altera somente as condições de início do *fouling*. Nota-se também que para menor permeabilidade a transição para *fouling* ocorre de maneira abrupta, enquanto os gráficos obtidos na simulação a maior permeabilidade demonstram que a tendência a valor constante de velocidade de permeado e de pressão transmembrana ocorre de maneira gradual.

6. Conclusão

O modelo matemático utilizado permite o cálculo do perfil de concentração e da velocidade de escoamento ao longo da membrana, obtendo perfis correspondentes ao comportamento típico de processos de ultrafiltração. A pressão osmótica é uma propriedade chave para o modelo, que afeta a velocidade de escoamento através da membrana e o acúmulo de soluto sob a membrana. O modelo descreve a transição entre polarização de concentração e formação de camada gel pelo ponto crítico e combina efeitos de interações de superfície e hidrodinâmica de modo a obter resultados qualitativamente adequados e estimativa razoável da velocidade de escoamento de permeado. Assim como os resultados obtidos através da análise de sensibilidade do modelo, pela variação de parâmetros, mostrou resultados condizentes com o esperado de acordo com a teoria, apesar de que o modelo matemático não considera interações entre a superfície da membrana com partículas em solução.

Os resultados obtidos mostraram que polarização e/ou fouling são fenômenos esperados e podem ser evitados, escolhendo-se adequadamente as condições de operação.

Como sugestões para aprofundamento do trabalho, seria proveitoso desenvolver solução para equações que permitam prever o comportamento da camada gel e o desenvolvimento de trabalhos experimentais com foco no fouling da membrana, para verificar previsões o modelo sobre o fouling.

7. Referências

- [1] HABERT, Alberto Cláudio; Piaseck Borges, Cristiano; Nobrega, Ronaldo. Processos de separação por membranas. Editora E-papers, 2006.
- [2] World Health Organization, “Water, fact sheet”, 2014. Visitado em 04.2015.
URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/en/>
- [3] Meder, F. et al. „The role of surface functionalization of colloidal alumina particles on their controlled interactions with viruses“. In: Biomaterials 34.17, 2013.
- [4] P. Bacchin; *, D. Si-Hassena, V. Starobv, M. J. Cliftona, P. Aimar, “A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions”. In: Chemical Engineering Science 57 77–91, 2002
- [5] Julia Bartels, Marina N. Souza, Amelie Schaper, Pál Árki, Stephen Kroll, Kurosch Rezwani, “Amino-Functionalized Ceramic Capillary Membranes for Controlled Virus Retention”, Environmental science & technology 50.4 (2016): 1973-1981.
- [6] Steven Percival, Marylynn V. Yates, David Williams, Rachel Chalmers, Nicholas Gray, Microbiology of Waterborne Diseases 2th Edition - Microbiological Aspects and Risks, 2014, Elsevier.
- [7] Cussler, Edward Lansing. Diffusion: mass transfer in fluid systems. Cambridge university press, 2009.
- [8] Roger G. Harrison, Paul Todd, Scott R. Rudge, Demetri P. Petrides, “BIOSEPARATIONS SCIENCE AND ENGINEERING”, OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2003.
- [9] MOREIRA, L. A. Cálculo de propriedades físico-químicas de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann: efeito da inclusão de potenciais não-eletrostáticos. 2007. 127 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência da Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa em Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [10] Laskin, Allen I., Joan W. Bennett, and Geoffrey M. Gadd. Advances in applied microbiology. Vol. 30. Academic Press, 2003.
- [11] Michen, B., “Virus removal in ceramic depth filters: The electrostatic enhanced adsorption approach” Dissertation in Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2010.
- [12] Medical Microbiology 4th edition, Edited by Samuel Baron S, The University of Texas Medical Branch at Galveston, 1996.

- [13] Lodish H, Berk A, Zipursky SL, et al, *Molecular Cell Biology* 4th edition, New York W. H. Freeman, 2000.
- [14] S. Moineau, “Bacteriophage”, *Brenner's Encyclopedia of Genetics 2° Edition*, 2013.
- [15] Gwenaelle Pierrea, Christel Causseranda, Christine Roquesb, Pierre Aimara, “Adsorption of MS2 bacteriophage on ultrafiltration membrane laboratory equipments”, *Desalination volume 250, Issue 2*, 15 January 2010.
- [16] Jérémie Langleta, Fabien Gaboriauda, Jérôme F.L. Duvald, Christophe Gantzer, “Aggregation and surface properties of F-specific RNA phages: Implication for membrane filtration processes”, *Water Research, Volume 42, Issues 10–11*, may 2008.
- [17] http://viralzone.expasy.org/viralzone/all_by_species/97.html. Visitado em 19.04.2015
- [18] S. Kroll, L. Treccani, K. Rezwan, and G. Grathwohl, “Development and characterisation of functionalised ceramic microtubes for bacteria filtration”, *Journal of Membrane Science*, 2010.
- [19] Kroll, Stephen, et al. "Highly efficient enzyme-functionalized porous zirconia microtubes for bacteria filtration." *Environmental science & technology* 46.16 (2012): 8739-8747.
- [20] Kroll, Stephen, et al. "High virus retention mediated by zirconia microtubes with tailored porosity." *Journal of the European Ceramic Society* 32.16 (2012): 4111-4120.
- [21] Werner, J. et al. “Production of ceramic membranes with different pore size for virus retention”, *Journal of Water Process Engineering* 4, 2014.
- [22] Arkhangelsky, Elizabeth, and Vitaly Gitis. "Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes." *Separation and Purification Technology* 62.3 (2008): 619-628.
- [23] Mehta, Amit, and Andrew L. Zydney. "Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes." *Journal of Membrane Science* 249.1 (2005): 245-249.

Apêndice A - Amino-Functionalized Ceramic Capillary Membranes for Controlled Virus Retention

O artigo apresentado a seguir foi publicado em janeiro de 2016 na revista *Environmental Science & Technology*. A publicação foi resultado do trabalho de diversos pesquisadores, e inclusive do trabalho de pesquisa realizado pela autora deste projeto de conclusão de curso durante intercâmbio acadêmico através do programa Ciências sem Fronteiras na Universidade de Bremen na Alemanha. O trabalho realizado em Bremen teve com objetivo desenvolver um capilar cerâmico de superfície funcionalizada para filtração de vírus. O foco era desenvolver um material apropriado para filtração viral e de boas propriedades mecânicas, baseado em diversos trabalhos anteriores sobre extrusão e funcionalização de microtubo de ZSY.

ENVIRONMENTAL
Science & Technology

Article

pubs.acs.org/est

Amino-Functionalized Ceramic Capillary Membranes for Controlled Virus Retention

Julia Bartels,[†] Marina N. Souza,[†] Amelie Schaper,[†] Pal Árki,[‡] Stephen Kroll,^{*,†,§} and Kurosch Rezwan^{†,§}

[†]Advanced Ceramics, University of Bremen, Am Biologischen Garten 2, 28359 Bremen, Germany,

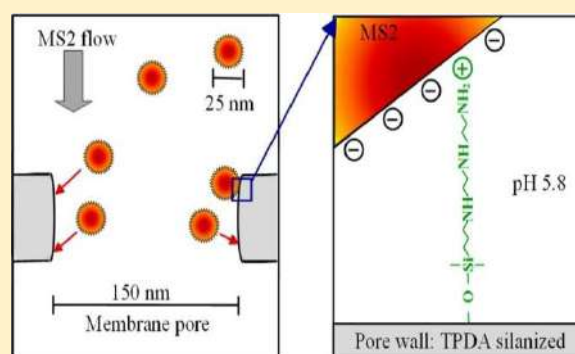
[‡]Institute of Electronic- and Sensor-Materials, Technical University (TU) Bergakademie Freiberg,

Gustav-Zeuner Str. 3, 09599 Freiberg, Germany, [§]MAPEX - Center for Materials and Processes,

University of Bremen, Am Fallturm 1, 28359 Bremen, Germany, * Supporting Information

ABSTRACT: A straightforward chemical functionalization strategy using aminosilanes for high-flux yttria-stabilized zirconia capillary membranes is presented (macroporous, $d_{50} = 144$ nm, open porosity = 49%, membrane flux ~ 150 L/(m²hbar)). Three different aminosilanes with one, two or three amino groups per silane molecule, namely 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane (AE-APTES) and N-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TPDA), are used to generate the amino-functionalized membranes. With a higher number of amino groups per silane molecule increased loading capacities between 0.44 and 1.01 accessible amino groups/nm² membrane are achieved. Streaming potential measurements confirm

that the zeta-potential of the membrane surface is converted from negative (non-functionalized) to positive (aminofunctionalized). By operation in dead-end filtration mode using the model virus MS2 (diameter = 25 nm, IEP = 3.9) the virus retention capacity of the amino-functionalized membranes is significantly increased and log reduction values (LRVs) of up to 9.6 ± 0.3 (TPDA) are obtained whereas a



LRV < 0.3 is provided by the non-functionalized membranes. Long-term dead-end filtration experiments for 1 week reveal a high stability of immobilized aminosilanes (TPDA), being robust against leaching. By iterative backflushing with desorption buffer MS2-loaded membranes are successfully regenerated being reusable for a new filtration cycle. The presented functionalization platform is highly promising for controlled virus retention.

INTRODUCTION

Filtration technologies are used to purify liquids from contaminations made of chemical (e.g., organic and inorganic species), physical (e.g., color), and biological (e.g., bacteria and viruses) origin.¹ Especially, biological contaminations based on viruses can cause harmful and debilitating diseases and they are one of the most challenging contaminations in water supplies,² food products³ or biopharmaceutics⁴ which have to be controllably eliminated to ensure the protection of public health. The interest in virus adsorption mechanisms is not only limited to contamination removal, but also for virus concentration to overcome detection limits in liquid samples⁵ or for the preparation of inactivated viral vaccines, for example, for influenza control.⁶ The major challenge for contamination removal is to provide membrane systems showing high membrane fluxes in combination with high retention capacities to guarantee a highly effective filtration performance. Today, polymeric membranes combine both requirements for virus filtration,^{7,8} but compared to ceramic membrane applications limitations are given due to reduced chemical, thermal and mechanical stabilities. Furthermore, ceramic membranes show no swelling behavior preserving their integrity, the adjustment of nanoscaled narrow pore size distributions is feasible and



ACS Publications

© 2016 American Chemical Society

cleaning by backflushing, thermal, acidic or basic treatment can be successfully performed for membrane regeneration.^{9,10} All in all, the higher material and fabrication costs for ceramic membranes can be compensated by their longer service life of up to 10 years.¹⁰

Due to the fact that most viruses show isoelectric points (IEPs) between 3.5 and 7.0¹¹ and the pH of contaminated water samples is often attributed to the neutral pH-regime, an ideal adsorbent with high application potential has an IEP ≥ 8 , that is, being positively charged at acidic and neutral pH conditions. The often used model bacteriophage MS2 is a single-stranded RNA virus which belongs to the family Leviviridae showing a diameter of 25–27 nm¹² and an IEP of 3.9.¹¹ An improved virus removal has been reported by several authors for materials which provide a positive surface charge at neutral pH, which can be achieved for ceramic materials by coating, doping or chemical surface functionalization. Metal oxyhydroxides such as Y(OH)_x, Zr(OH)_x and Mg(OH)₂ are used to coat or dope membranes for enhancing the virus retention capacity.^{13–15} Iron oxide is added to a biosand filter to reach a higher adsorption capacity¹⁶ as well as zerovalent Fe is used to adsorb viruses from liquid samples.^{17,18} Silanes can be beneficially used for chemical functionalization approaches as there is a broad spectrum of available silanes showing different functional groups (e.g., amino-, carboxyl-, or alkyl-groups) and spacer length.¹⁹ Silanization can be performed at moderate temperatures in aqueous^{20,21} and organic solvents,^{22,23} respectively, or in vapor phase^{24,25} on almost any type of material and support being widely used for tailored chemical surface functionalities.¹⁹ Focusing on virus adsorption especially amino groups as accessible chemical surface functionalities are successfully applied as they provide a positive surface charge for the adsorption of negatively charged viruses at neutral and acidic pH, respectively. Therefore, different authors determined high virus adsorption capacities by wet chemical functionalization of silica and alumina particles with aminosilanes.^{26–29}

The aim of this work is to generate amino-silanized yttrium-stabilized zirconia (YSZ) capillary membranes for controlled virus retention which combine a high membrane flux with a high virus adsorption capacity. Therefore, a straightforward wet chemical functionalization strategy is presented where the sintered inert YSZ capillary membranes are first activated by acidic hydroxylation followed by aminosilanization for membrane derivatization. Three different aminosilanes with one, two or rather three amino groups per silane molecule, namely 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane (AE-APTES) and N-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TPDA), are used to generate the amino-functionalized capillary membranes. The aminosilanization effects on the membrane microstructure (pore size, open porosity, specific surface area), mechanical stability (3-point

bending strength), membrane flux as well as the virus retention capacity are investigated in detail. Furthermore, the long-term stability of immobilized aminosilanes (TPDA) on the capillary surface is analyzed during a 1 week dead-end filtration experiment. Finally, a virus filtration test for 4 days is performed with and without iterative backflushing to show that membrane fouling can be avoided by regular cleaning cycles.

MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials.

The yttria-stabilized zirconia (YSZ) powder and reagents were purchased from commercial sources and used without further purification. The YSZ powder TZ-3YS-E (YSZ-90 nm, Lot. S304599P, specific surface area $=7 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$, particle size $=90 \text{ nm}$) was obtained from Krahn Chemie GmbH, Germany. 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES, 99%, product number 440140, Lot. SHBD4935 V), hydrogen peroxide solution (purum p.a. $\geq 35\%$, product number 95299, Lot. BCBH5638 V), magnesium chloride hexahydrate (MgCl_2 , product number M2670, Lot. BCBJ3659 V), poly(vinyl alcohol) (PVA, fully hydrolyzed, product number P1763, Lot. SLBC9027 V), sodium chloride (NaCl, product number S7653, Lot. SZBC2560 V), sulfuric acid (95–97%, product number 30743, Lot. SZBC1390 V), tryptic soy agar (TSA, product number 22091, Lot. BCBG4777 V), culture media tryptic soy broth (TSB, product number T8907, Lot. 109 K0165), N-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (TPDA, product number 413348, Lot. MKBQ6059 V), orange II sodium salt (product number 75370, Lot. WE304250/1), hydrochloric acid solution (HCl, product number 35328, Lot. SZBD2670 V) and sodium hydroxide (NaOH, product number 71692, Lot. SZB82950) were purchased from Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Germany. N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane (AE-APTES, 95%, product number AB153226, Lot. 1191275) and 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (HSPSA, 30–35%, product number AB130830, Lot. 1246512) were obtained from abcr GmbH & Co. KG, Germany.

For virus retention tests the bacteriophage MS2 was used serving as small model virus (DSM Cat. No. 13767) and its host bacteria *E. coli* (DSM Cat. No. 5210) was used for virus propagation, both purchased from German Collection of Microorganisms and Cell Cultures (DSMZ), Germany.

Three commercially available polymeric membranes with different pore sizes were obtained from Sartorius, Germany, namely Minisart 0.2 μm (Product number 16534, Lot. 50320103), Minisart 0.1 μm (Product number 16553, Lot. 41281103) and Virosart CPV (Product number 545VI MOB, Lot. 48017133) serving as membrane references.

Double-deionized water with an electrical resistance of 18 M Ω , which was obtained from a Synergy apparatus (Millipore, Germany), was used for all experiments.

2.2. Fabrication of YSZ Capillary Membranes by Extrusion.

The fabrication of YSZ capillary membranes by extrusion was performed as described in our previous study³⁰ with slight modifications using a different type of PVA (binder) to obtain both narrower pore size distributions and increased mechanical stabilities of the membranes. For the preparation of the ceramic slurry 132 g YSZ powder (YSZ-90 nm) as ceramic material, 4 g APTES acting as dispersant, 20 g PVA-water solution (25 wt %) serving as binder according to Besser et al.³¹ and 13.5 g double-deionized water used as solvent were previously mixed and then milled using 50 alumina grinding balls (diameter = 10 mm) in a planetary ball mill (PM400, Retsch) for 3 h at 350 rpm changing the rotation direction every 5 min. Afterward, the stabilized and homogeneous slurry was transferred to a self-made laboratory extruder equipped with a die of 2.0 mm in diameter and an integrated pin of 1.0 mm in diameter. To realize a defect-free extrusion of the capillaries both the press capacity and the speed of the conveyor band were optimally coordinated resulting in a constant extrusion speed of 50 cm/min. The extruded capillaries were dried for at least 2 days at RT (20 °C, relative humidity $\sim 50\%$) and finally sintered for 2 h at 1050 °C with dwell times at 280 °C (0.5 h) and 500 °C (1 h) for removing the binder (Nabertherm, Germany).

2.3. Chemical Functionalization of YSZ Membrane Surfaces: Activation by Hydroxylation Followed by Aminosilanization.

The preparation of amino-functionalized YSZ capillary membranes was performed as shown in Figure 1. The sintered YSZ capillary membranes were activated by acidic hydroxylation using Piranha solution (97% H_2SO_4 : 35% H_2O_2 , 3:1 (v/v)) for 30 min at RT to generate hydroxyl groups on the surfaces of the capillaries. Afterward the capillaries were rinsed with water until the effluents achieved a neutral pH followed by drying at 70 °C for 16 h. Subsequently, the activated capillaries were silanized with three different aminosilanes showing a different number of amino groups per silane molecule, that is, APTES

providing one primary amino group, AE-APTES providing one primary and one secondary amino group, and TPDA shows one primary and two secondary amino groups. Assuming no inter- and intramolecular cross-linking the total

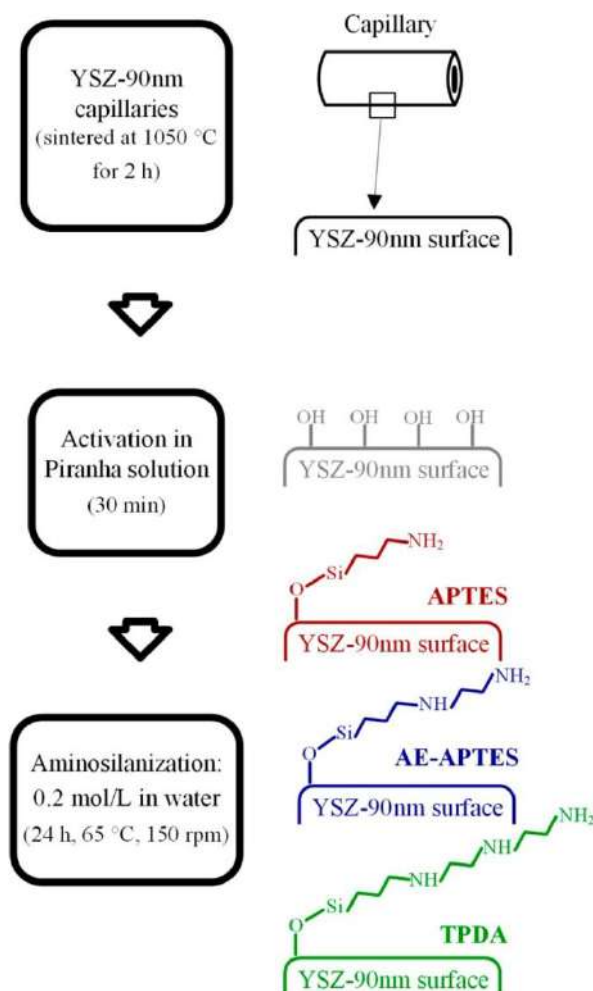


Figure 1. Functionalization strategy for aminosilanization of sintered YSZ capillary membranes. APTES = 3-aminopropyltriethoxysilane, AE-APTES = N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane, TPDA = N-3-(trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine.

spacer lengths on the YSZ surfaces include 6 (APTES), 9 (AEAPTES) or rather 12 (TPDA) atoms. Five capillary membranes with an individual length of 6 cm were incubated with 10 mL aminosilane solution showing a concentration of 0.2 mol/L. The aminosilane solutions (APTES, AE-APTES, and TPDA, respectively) were prepared by dilution with water (pH not adjusted) and the incubation was carried out at 65 °C under slight shaking at 150 rpm (Inkubator 1000/Unimax 1010, Heidolph) for 24 h. After aminosilanization, the capillaries were washed until the effluents had a neutral pH and finally dried at 70 °C for 16 h (UT6120, Heraeus). Activated capillary membranes were functionalized in the same way as described for amino-silanes with 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (HSPSA) serving as reference. HSPSA molecules show sulfonate groups and are known to be oppositely charged compared to silanes with amino groups, being an ideal candidate as negative control for the virus adsorption experiments.

2.4. Characterization of Functionalized YSZ Capillary Membranes.

2.4.1. Structural and Mechanical Properties.

The determination of structural and mechanical properties of the functionalized YSZ capillary membranes was carried out according to our previous study.³⁰ Hg-porosimetry (Mercury Porosimeter Pascal 140 and 440, POROTEC GmbH) was used to evaluate the pore size distribution, the average pore size (d_{50}) and the open porosity of the capillary membranes. The microstructure of the outer capillary

surface was analyzed by scanning electron microscopy (SEM, Field-emission SEM SUPRA 40, Zeiss). The specific surface area was obtained by nitrogen adsorption according to BET method (Gemini, Micromeritics) after degassing the capillaries at 120 °C for at least 3 h with argon. 3-point bending tests were performed according to DIN EN 843-1 (Roell Z005, Zwick) to determine the flexural strength and Weibull modulus.

Table 1. Membrane Properties of YSZ-90 nm Capillary Membranes: Non-Functionalized, Activated and Functionalized with HSPSA, APTES, AE-APTES and TPDA

membrane- functionalization	Hg - porosimetry			BET method	3-point bending test	
	pore size range in nm	d ₅₀ in nm	open porosity in %	specific surface area in m ² /g	bending strength in MPa	Weibull modulus m
non-functionalized	5-200	144	49.3	5.4 ± 0.0	30.7	8.0
activated	10-200	133	51.8	5.9 ± 0.3	31.1	6.7
HSPSA	5-200	153	46.6	5.9 ± 0.2	26.7	5.5
APTES	8-200	145	48.9	5.4 ± 0.1	28.1	5.1
AE-APTES	5-200	152	47.9	5.2 ± 0.1	29.2	4.4
TPDA	6-200	149	48.3	5.6 ± 0.1	26.9	6.5

2.4.2. Streaming Potential Measurements.

The surface properties of the sintered (non-functionalized), activated, HSPSA-functionalized and aminosilanized capillary membranes were examined with a self-made streaming potential equipment at the Institute of Electronic- and Sensor-Materials at the TU Bergakademie Freiberg, Germany. A gear pump transported a KCl electrolyte solution (10⁻³ M) from a beaker tempered at 25 °C through the measuring cell, while measuring the conductivity, the temperature and the pH. The pH is adjusted with either 0.05 M KOH or HCl using an automatic titration unit, starting at pH 9 followed by an acidification to pH 3. The pressure difference and the potential difference is measured either along (overflow measurement) or across (throughflow measurement) the capillary membrane with two Ag/AgCl electrodes placed at the inlet and the outlet of the electrolyte flow inside the capillary and a third electrode is placed into the permeate. The applied pressure was increased during measurement from 0 bar to a maximum differential pressure of 0.5 bar for the overflow measurements and a trans-capillary pressure difference of 1.2 bar for the throughflow measurements, respectively. After pressure increase (upward measurement) and holding the pressure at 0.5 or rather 1.2 bar (plateau measurement), the pressure was reduced again (downward measurement) while measuring the streaming potentials. The streaming potential coefficient ($\Delta U/\Delta p$) was calculated by the slope of the linear pressure-streaming potential curve.

All generated data are transmitted to the process control system. The zeta-potential (ζ -potential) of the capillary surface is calculated from the streaming potential (ΔU) using the Helmholtz-Smoluchowski equation

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta p} \left(\frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right) \kappa \quad (1)$$

where Δp is the hydraulic pressure, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, ϵ_r is the relative permittivity of the solvent, η is the viscosity of the solution and κ is the conductivity of the solution.

2.4.3. Quantification of the Aminosilane Loading.

The amount of accessible amino groups was quantified by acid orange II assay as described by Kroll et al.³² with slight modifications. A set of two capillaries with an individual length of 2.5 cm was incubated in 1.75 mL acid orange II reagent (0.5 mM orange II sodium salt in HCl, pH 3) for 24 h at RT and 300 rpm. Afterward, the capillary membranes were washed three times with 10 mL HCl (pH 3) to remove unbound and weakly bound acid orange II molecules from the surface. The bound acid orange II dyes were removed by pH-shift adding 2 mL NaOH solution (pH 12) followed by incubation for 15 min at RT and 300 rpm (ThermoMixer C, Eppendorf). After desorption of acid orange II dye, the supernatants were photometrically analyzed at 483 nm (Multiskan Go, Thermo Scientific) where NaOH (pH 12) served as

blank sample (triplicate determination). To consider unspecific binding hydroxyl-activated samples served as references and photometrical measured values were subtracted from sample measurements (aminosilanized capillary membranes). A calibration curve of various concentrations of acid orange II dye in NaOH was used to quantify the amount of accessible amino groups per surface area (amino groups/nm²). For each membrane type, four individual capillaries were tested.

2.4.4. Membrane Flux Measurements.

Based on our previous work,³⁰ membrane flux measurements of the sintered (non-functionalized), hydroxyl-activated, HSPSA-functionalized and aminosilanized YSZ capillaries were performed by intracapillary water feeding with a peristaltic pump (BVP Standard, Ismatec) operating in dead-end mode using pressures between 100 and 500 mbar (C9500, COMARK). Doubledeionized water served as feed solution. For each membrane type, three individual capillaries with a length of 5 cm were tested for 5 min operating in vertical orientation. The membrane flux for 1 bar was calculated by linear regression and flux values were given in L/(m²hbar).

2.4.5. Virus Retention Test.

The virus retention test for sintered (non-functionalized), hydroxyl-activated, HSPSAfunctionalized and aminosilanized capillaries was performed as described in our previous study.³⁰ In short, a saline solution (0.02 M MgCl₂/0.15 M NaCl) at pH 5.8 containing MS2 bacteriophages served as viral feed solution showing initial virus concentrations between 10⁹ and 10¹⁰ Plaque Forming Units (PFU)/mL. The virus retention test was performed by intracapillary virus feeding in dead-end mode at an applied pressure of 500 mbar until a permeate volume of 15 mL was filtrated. For each membrane type, three individual capillary membranes with a length of 5 cm were tested. The bacteriophages in the feed solution and permeate were enumerated using the PFU method. For the PFU method dilution series of the MS2 feed solution and permeate were performed in 0.02 M MgCl₂/0.15 M NaCl solution using 10fold steps. A sample volume of 1.8 mL of undiluted or rather diluted phage suspension was mixed with 0.2 mL of the host bacteria and 5 mL agar. After pouring the mixture in a Petri dish followed by incubation for 16 h at 37 °C the formed plaques were counted and the Log reduction value (LRV) was calculated as shown by Kroll et al.³³

As references the virus retention efficiency of three commercial available polymeric membranes (Minisart 0.2 µm, Minisart 0.1 µm and Virosart CPV, Sartorius, Germany) was determined.

2.4.6. Leaching of Immobilized Aminosilanes: TPDA Stability.

To analyze the wash-out effects of TPDA-functionalized capillaries, the capillaries were intracapillary fed with a saline solution (0.02 M MgCl₂/0.15 M NaCl) at pH 5.8 and RT applying a pressure of 500 mbar for up to 7 days using the same experimental setup as for the membrane flux measurements (chapter 2.4.4) and virus retention tests (chapter 2.4.5). The capillaries were dried at RT after the flushing and an acid orange II test for quantification of the amino group loading was performed as described previously (Section 2.4.3).

2.4.7. Virus Filtration Followed by Membrane Regeneration with Desorption Buffer.

Midterm virus filtration tests for a period of 4 days were performed in dead-end mode and a MS2 containing solution with a concentration of ~10⁹ PFU/ mL was intracapillary fed at an applied pressure of 500 mbar to a single capillary membrane functionalized with TPDA showing a length of 5 cm. For statistical significance four individual capillary membranes were used in parallel (4-fold determination). The experiment was performed with and without cleaning cycles with desorption buffer. For the experiment without cleaning cycles, every 24 h the membrane flux was determined and the virus retention capacity of each capillary was analyzed by PFU test. Afterward, the virus feed solution was replaced by a new prepared MS2 solution showing a concentration of ~10⁹ PFU/mL. For the experiment with cleaning cycles, every 22 h the membrane flux was determined and the virus retention capacity of each capillary was analyzed by PFU test and a pulsating backflush was performed after 22 h for a period of 100 min using a saline solution (0.02 M MgCl₂/ 0.15 M NaCl) which was adjusted to pH 3 with HCl (desorption buffer). The capillary was therefore alternating backflushed at an applied pressure of 1000 mbar for 10 min and flushed forward at an applied pressure of 500 mbar for 2 min. The capillary was finally backflushed for 20 min at an applied pressure of 1000 mbar with a saline solution (0.02 M MgCl₂/ 0.15 M NaCl) of pH 5.8, being ready for a new filtration cycle. The virus feed solution was replaced after each backflushing cycle by a new prepared MS2 solution showing a concentration of ~10⁹ PFU/mL.

RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural and Mechanical Properties.

As described in our previous study³⁰ macroporous YSZ capillary membranes showing a high membrane flux (Type 5) are produced by extrusion with YSZ-90 nm powder (TZ-3YS-E). In this study, we slightly changed the recipe for the slurry preparation using liquid PVA instead of powdery PVA as binder to ensure a complete and more homogeneous distribution of the binder molecules within the YSZ-containing slurry.

YSZ capillary membranes with a defect-free and homogeneous membrane surface where the pores are uniformly distributed are produced (photograph and SEM micrograph are shown in [Supporting Information \(SI\) Figure S1](#)). The membrane microstructure is not affected by treating the capillary membrane with Piranha solution for activation and aminosilane solution for functionalization (SEM micrographs are shown in the [SI Figure S2](#)). According to the results of Hgporosimetry the average membrane pore size (d_{50}) of the nonfunctionalized capillary membrane is 144 nm featuring a pore size distribution in the range of 5–200 nm combined with a relatively high open porosity of 49.3% (part C of [SI Figure S1](#)). In comparison to our previous study³² the average pore size and the open porosity is not influenced by the new processing route, but advantageously the pore size range became narrower. [Table 1](#) summarizes the results obtained by Hg-porosimetry (pore size range, d_{50} and open porosity), BET method (specific surface area) and 3-point bending tests (bending strength, Weibull modulus) for the non-functionalized, activated, HSPSA-functionalized and aminosilanized membranes. After activation, HSPSA-functionalization and aminosilanization no change in the pore size range, the average pore size and the open porosity is detected compared to the non-functionalized capillaries. Furthermore, the specific surface area of all capillary membrane types is in the range between 5.2 and 5.9 m²/g indicating a similar surface area level for the envisaged virus adsorption. The mechanical stability of the non-functionalized capillary membranes is not influenced by the membrane activation and aminosilanization maintaining a bending strength of around 30 MPa whereas the Weibull moduli are slightly decreased. Compared to our previous study³⁰ where a bending strength of 9.2 was achieved an increase in the bending strength by a factor of 3 is obtained by adapting the slurry recipe. Both the higher flexural strength and the adjustment of narrower pore size distributions widen the application ranges if high pressures and more reliable membrane cut-offs are needed.

3.2. Zeta-Potential and Aminosilane Loading.

For the analysis of the surface charge of the capillary membranes streaming potential measurements are performed from pH 9 to 3 and corresponding zeta-potential values are obtained using the Helmholtz-Smoluchowski eq ([section 2.4.2](#)). Part A of [Figure 2](#) shows the zeta-potentials as a function of pH of the non-functionalized, activated, HSPSA-functionalized and aminosilanized YSZ capillary membranes measured in throughflow mode (dead-end mode, inside-out). The zeta-potential results of the overflow measurements (inner capillary channel) are shown in the [supplementary \(Figure S3\)](#). Both measurement methods (throughflow versus overflow) show no significant differences and confirm that the zeta-potential of the membrane surface is converted from negative (non-functionalized and activated capillaries) to positive (amino-functionalized capillaries). The zeta-potential measurements of the non-functionalized and activated YSZ capillaries obtained IEPs ≤ 3 . This detected low IEP is based on the utilization of APTES as dispersant during slurry preparation resulting in a modification of an initial YSZ surface to a silica-like surface. For the aminosilanized membranes the calculated zeta-potential is continuously positive in relation to applied pH range assuming IEPs > 9 , most likely in the range between ~ 10 – 11 . The HSPSA-functionalized capillary membrane which serves as a reference is negatively charged over the applied pH range of 3–9 showing similar zeta-potential curves compared to the untreated and activated capillaries where IEPs ≤ 3 are determined.

Part B of [Figure 2](#) presents the results of the photometrical acid-orange-II assay indicating the accessible NH₂-groups/nm² on the capillary membrane for APTES-, AE-APTES-, and TPDA-functionalized membranes. With an increased number

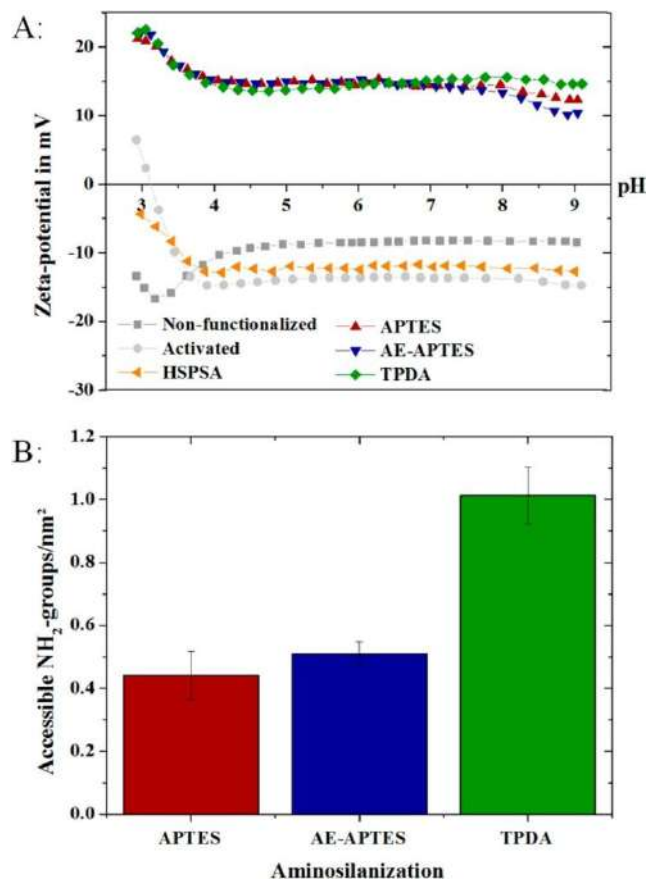


Figure 2. A: Zeta-potential of non-functionalized, activated, HSPSAfunctionalized and aminosilanzed YSZ capillaries measured in throughflow mode, B: Loading capacities of accessible amino groups on capillaries functionalized with APTES, AE-APTES, and TPDA.

of amino groups per silane molecule increased loading capacities on the membrane surface are determined (TPDA > AE-APTES > APTES). Thus, the highest loading of accessible NH₂-groups is found for TPDA-functionalized capillary membranes showing 1.01 ± 0.09 NH₂-groups/nm². AEAPTES- and APTES-functionalized capillary membranes have significant lower concentrations by a factor of ~2 resulting in 0.51 ± 0.04 NH₂-groups/nm² and 0.44 ± 0.08 NH₂-groups/nm², respectively. Based on the number of provided OH-groups by activation and the degree of inter- and intramolecular crosslinking steric orientation of immobilized aminosilanes and therefore the accessibility of primary or rather secondary amino groups is affected. The used capillary membranes with pore sizes ranging from 5 to 200 nm and high open porosities of 49% (Table 1) offer a good substrate structure for wet chemical aminosilanzation where silane coating thicknesses are referred to a few nanometers.

3.3. Membrane Flux and Virus Retention.

Figure 3 shows the membrane flux and the virus retention capacity for the bacteriophage MS2 of the non-functionalized, hydroxylactivated, HSPSA-functionalized and aminosilanzed ceramic capillary membranes, as well as the filtration efficiency of three commercially available polymeric membranes obtained from Sartorius (Germany), namely Virosart CPV, Minisart 0.1 μm and Minisart 0.2 μm. Photographs of the filter modules, SEM micrographs of the membrane surface as well as pore size distributions and open porosities of the polymeric reference membranes are shown in SI Figure S4.

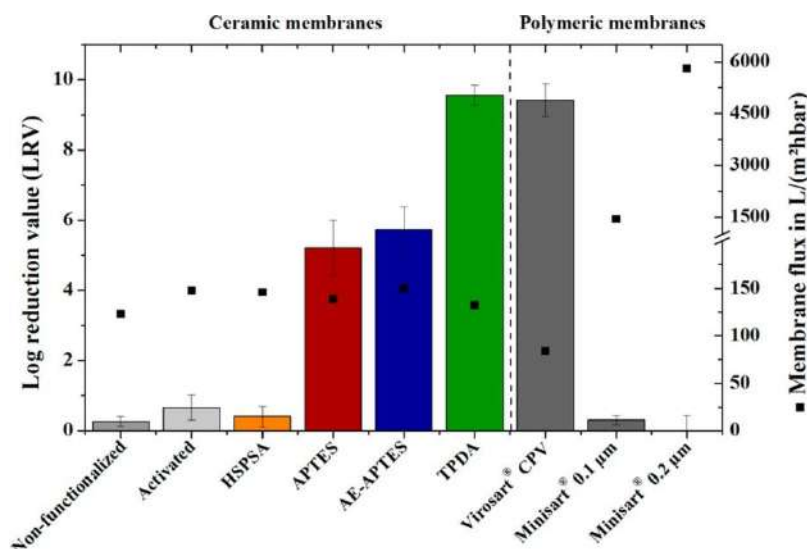


Figure 3. Membrane flux and retention of the model virus MS2 mediated by non-functionalized, activated, HSPSA-functionalized and aminosilanized ceramic capillaries using a viral feed concentration of $\sim 10^9$ – 10^{10} PFU/mL. Virus filtration tests are performed in dead-end filtration mode where commercially available polymeric membranes (Sartorius, Germany) served as references. The permeate (15 mL) of the ceramic membranes (active filtering area = 1.4 cm^2) was obtained after a filtration time of ~ 85 min and for the polymeric membranes after a filtration time of ~ 45 min (Virosart CPV; active filtering area = 5 cm^2), ~ 2 min (Minisart 0.1 μm , active filtering area = 6.2 cm^2) and ~ 0.5 min (Minisart 0.2 μm , active filtering area = 6.2 cm^2), respectively.

The membrane flux of the non-functionalized, activated, HSPSA-functionalized and aminosilanized (APTES, AE-APTES and TPDA) ceramic capillary membranes is nearly in the same range (123 – $150 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$), because both the membrane pore size and the open porosity did not significantly change after activation and silanization, respectively (Table 1). Due to processing optimization changing the kind of binder addition (powdery vs liquid PVA) the narrowing of the pore size distribution from 50 – 500 nm ³² to 5 – 200 nm (part C of Figure S1 in the SI) resulted in lower membrane fluxes by a factor of around 3, but more reliable membrane cut-offs and a 3 times higher mechanical stability are provided. In agreement with the determined zeta-potential (part A of Figure 2) the nonfunctionalized, activated and HSPSA-functionalized capillary membranes show relatively low virus retention capacities of LRVs of 0.3 ± 0.1 , 0.7 ± 0.4 , and 0.4 ± 0.3 , respectively, being the result of a repulsion between negatively charged MS2 viruses and negatively charged pore wall surfaces. In contrast, the virus retention capacities are significantly increased for all aminosilanized capillary types showing LRVs of 5.2 ± 0.8 (APTES), 5.7 ± 0.6 (AE-APTES) and 9.6 ± 0.3 (TPDA), respectively. Due to the positive membrane surface charge of around 20 mV at the applied pH of 5.8 (part A of Figure 2) negatively charged MS2 viruses (IEP = 3.9) can adsorb on the functionalized pore walls of the membrane under throughflow conditions. Using relatively high MS2 feed concentrations of $\sim 10^9$ to $\sim 10^{10}$ PFU/mL complete virus removal is solely obtained by TPDA-functionalized ceramic capillary membranes because they provide a high content of accessible amino groups ($\sim 1 \text{ NH}_2\text{-group}/\text{nm}^2$) being the anchor points responsible for virus adsorption. Compared to the non-functionalized ceramic capillary membrane an increase in LRV by a factor of ~ 9 (i.e., $\sim 10^9$ times higher in relation to nonlogarithmic data) is given. Reaching such high LRV levels of 9 without postchemical functionalization is only possible by the utilization of membranes with significantly smaller pore sizes in the range of the viral target ($d_{50} = \sim 25 \text{ nm}$) associated with an enormous decrease in membrane flux (factor 45) to values of around $3 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ as shown in our previous work.³² Therefore, TPDAfunctionalization is a quite promising wet chemical functionalization approach for ceramic virus filtration membranes as they provide high LRVs in combination with relatively high membrane fluxes.

Compared to the ceramic capillary membranes commercially available polymeric membranes obtained from Sartorius, Germany, are probed for their MS2 retention capacity and in agreement with determined pore size distributions (SI Figure S4) LRVs of 9.4 ± 0.5 (Virosart CPV), 0.3 ± 0.1 (Minisart 0.1 μm) and 0.00 ± 0.44 (Minisart 0.2 μm) are achieved. Compared to TPDA-functionalized ceramic membranes the polymeric Virosart CPV membrane reached the same high virus retention level (LRVs of ~ 9), but in accordance with the manufacturer data slightly lower membrane fluxes are applicable ($\sim 84 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$)

for the polymeric membrane maintaining their integrity under applied pressure. As expected, the Minisart 0.1 and 0.2 μm membranes show low or rather no MS2 retention due to their larger pore sizes of $\geq\sim 100$ nm and $\geq\sim 200$ nm, respectively, resulting in 1 order of magnitude higher flux values. In this study, these polymeric membranes served as negative controls for virus filtration being the membranes of choice, for example, for bacterial filtration applications.

3.4. Leaching of Immobilized Aminosilanes: TPDA Stability.

To evaluate the stability of immobilized aminosilanes onto ceramic membranes and to determine wash-out effects under filtration conditions TPDA-functionalized capillary membranes were used as they show the best virus retention capacities (Figure 3). The capillary membranes were intracapillary fed with a saline solution (pH 5.8) at RT applying a pressure of 500 mbar for up to 7 days (dead-end filtration mode) and the quantity of immobilized TPDA-molecules indicated as accessible NH_2 -groups/ nm^2 membrane was daily determined by photometrical acid-orange-II assay. As shown in Figure 4, no wash-out effects for a time period of 7 days are determined resulting in a stable bonding of TPDA onto the membrane surface. The loading capacities of TPDA-functionalized samples are ranged between 0.9 and 1.0 accessible NH_2 groups/ nm^2 and no significant difference is obvious. Therefore, a stable bond formation of TPDA onto the hydroxyl-activated membrane surface via hydrolysis–condensation reaction is assumed providing sufficient amino groups for virus adsorption even under throughflow filtration conditions.

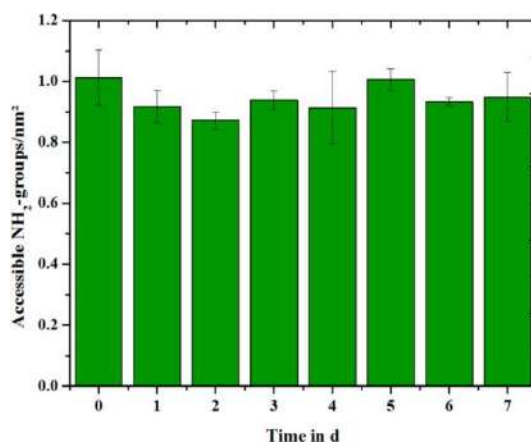


Figure 4. Long-term stability of TPDA on functionalized capillaries after dead-end filtration with adsorption buffer (0.02 M MgCl_2 , 0.15 M NaCl, pH 5.8) for 7 days.

3.5. Virus Filtration Followed by Membrane Regeneration with Desorption Buffer.

Midterm virus filtration tests for a period of 4 days were performed using TPDAfunctionalized membranes in dead-end mode without (part A of Figure 5) and with backflushing (part B of Figure 5) applied after each filtration day. Backflushing is performed for 2 h at pH 3 inducing MS2 desorption from the membrane surface by its change in zeta-potential from negative to positive. In accordance with the high stability of immobilized TPDA (Figure 4), the LRVs for both filtration experiments are around 8 based on applied feed stocks after 24 h ($\sim 10^8$ PFU/mL). After each filtration day nearly all viruses can be successfully removed from the feed solution during the whole experimental period. Furthermore, the membrane regeneration by a daily cleaning with desorption buffer (pH 3) has no negative effect on the filter performance ensuring high log levels for virus retention.

For virus filtration experiments performed without membrane regeneration (part A of Figure 5) the membrane flux significantly decreased with increasing filtration time from ~ 130 L/(m^2hbar) after day 1 to ~ 50 L/(m^2hbar) after day 4. This reduction of the filter performance of 70% can be attributed to an enhanced virus adsorption on TPDAfunctionalized pore walls leading to pore narrowing or even pore blocking if virus assemblies or clusters are build up. In contrast, by membrane regeneration applying cleaning cycles at pH 3 for MS2 desorption (part B of Figure 5) the initial membrane flux is only reduced by 15% after a four day filtration period. Therefore, regular cleaning cycles by pH-shift can prevent pore blocking by viruses and prolong the service life of TPDA-functionalized ceramic capillary membranes.

In summary, this study demonstrates the possibility to enhance the filter performance for virus filtration by wet chemical aminosilanization approaches based on membrane postfunctionalization. Especially, high-flux membranes showing larger pore sizes than the viral target and high open porosities (correlating

with high specific surface areas) are ideal candidates for such aminosilanizations, if a sufficient amount of accessible amino groups is provided on the pore walls of the membrane for virus adsorption.

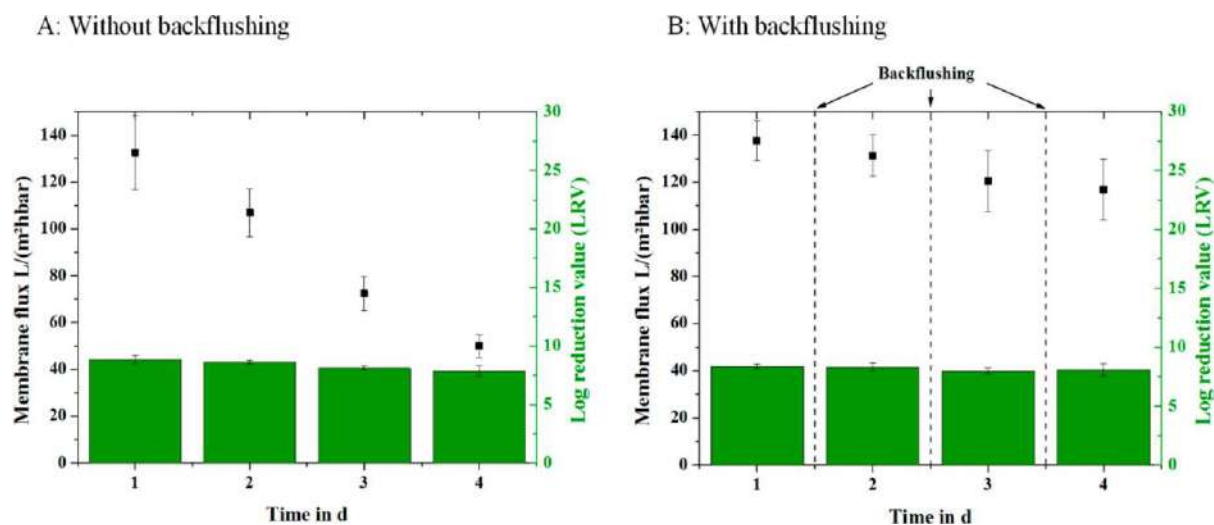


Figure 5. Retention of the model virus MS2 mediated by TPDA-functionalized ceramic capillaries using a viral feed concentration of 10^8 PFU/mL operating in dead-end filtration mode for 4 filtration days. A: without backflushing, B: with backflushing for virus desorption after day 1, 2, and 3 using a desorption buffer at pH 3 ensuring the repulsion between positively charged MS2 and positively charged TPDA-membranes (0.02 M $MgCl_2$, 0.15 M NaCl, pH 3).

In our studies, YSZ capillary membranes showing average pore sizes of ~ 150 nm (approximately 6 times larger than MS2 with a diameter of ~ 25 nm) and high open porosities of $\sim 50\%$ which result in relatively high membrane fluxes of ~ 150 L/(m²hbar) are successfully functionalized with different types of aminosilanes. Especially, the functionalization with TPDA as an aminosilane with three amino groups per silane molecule resulted in a relatively high amount of ~ 1 accessible NH_2 groups/nm² membrane which can be beneficially utilized for virus adsorption if the environmental pH is right adjusted ($IEP_{Virus} < pH < IEP_{Membrane}$). Such TPDA-functionalized ceramic membranes show a high LRV of 9.6 ± 0.3 for the model virus MS2, being competitive against commercially available polymeric virus filtration membranes. The higher applicable pressures for ceramic compared to polymeric membranes resulted in higher flux values and a higher filter performance, maybe compensating their higher production costs. Both the long-term stability of immobilized TPDA under throughflow conditions and the possibility to simply regenerate virus loaded membranes by pH-shift open up promising perspectives for either virus removal or virus concentration. For virus concentration the trapped viruses in the membrane after filtration can be concentrated by back-flushing with either an acidic solution or a basic solution (depending on the stability of the virus) to cause a virus desorption from the membrane surface. In this study the virus retention was performed with a highly purified feed, where the only contaminants are the viral targets (bacteriophage MS2). For the water purification approach a potentially significant disadvantage for virus removal is membrane fouling by organic matter in water (e.g., humic and fulvic acids) which are negatively charged and therefore able to adsorb to the positively charged membrane surface. Further studies with especially TPDA-functionalized capillaries are necessary to examine the approach of virus removal with real water samples. To cover a wide spectrum of not only ceramic but also polymeric or composite membranes, these straightforward aminosilanizations may also be transferred to other oxide ceramic membranes (e.g., alumina, titania) or polymeric ones (e.g., poly(ether)sulfone, cellulose acetate) for generating highly affine viral adsorbents.

■ ASSOCIATED CONTENT

* Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.est.5b05124.

SEM micrographs of the non-functionalized capillary membrane (S1), as well as of the activated and aminosilanized capillary membranes (S2) are presented. Furthermore, the zeta-potential measurements of all capillary types in overflow mode (S3) and photographs, SEM micrographs and data determined by Hg-porosimetry (pore size distribution, open porosity) for the polymeric membranes (S4) are shown ([PDF](#))

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +49 421 218 64933; fax: +49 421 218 64932; e-mail: stephen.kroll@uni-bremen.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by German Research Foundation (DFG, Reference number KR 3902/2-2, Project title “Nanostructured ceramic membranes with tailored functionalization and geometry for virus filtration”) associated within the Research Training Group GRK 1860 “Micro-, meso-, and macroporous nonmetallic materials: fundamentals and applications” (MIMENIMA). We thank Petra Witte (University of Bremen, Department of Geosciences) for her support with the SEM and the Sartorius AG for providing polymeric membranes.

REFERENCES

- (1) Gadgil, A. Drinking water in developing countries. *Annual Review of Energy and the Environment* 1998, 23, 253–286.
- (2) Cabral, J. P. S. Water Microbiology: Bacterial Pathogens and Water. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2010, 7, 3657–3703.
- (3) Koopmans, M.; Duizer, E. Foodborne viruses: an emerging problem. *Int. J. Food Microbiol.* 2004, 90 (1), 23–41.
- (4) Miesegeas, G.; Lute, S.; Brorson, K. Analysis of viral clearance unit operations for monoclonal antibodies. *Biotechnol. Bioeng.* 2010, 106 (2), 238–246.
- (5) Sobsey, M. D.; Jones, B. L. Concentration of poliovirus from tap water using positively charged microporous filters. *Appl. Environ. Microbiol.* 1979, 37 (3), 588–595.
- (6) Kalbfuss, B.; Genzel, Y.; Wolff, M.; Zimmermann, A.; Morenweiser, R.; Reichl, U. Harvesting and Concentration of Human Influenza A Virus Produced in Serum-Free Mammalian Cell Culture for the Production of Vaccines. *Biotechnol. Bioeng.* 2007, 97, 73–85.
- (7) ElHadidy, A. M.; Peldszus, S.; Van Dyke, M. I. An evaluation of virus removal mechanisms by ultrafiltration membranes using MS2 and Φ X174 bacteriophage. *Sep. Purif. Technol.* 2013, 120, 215–223.
- (8) Langlet, J.; Ogorzaly, L.; Schrotter, J.-C.; Machinal, C.; Gaboriaud, F.; Duval, J. F. L.; Gantzer, C. Efficiency of MS2 phage and Q β phage removal by membrane filtration in water treatment: Applicability of real-time RT-PCR method. *J. Membr. Sci.* 2009, 326 (1), 111–116.
- (9) Finley, J. Ceramic membranes: a robust filtration alternative. *Filtr. Sep.* 2005, 42 (9), 34–37.
- (10) Garmash, E. P.; Kryuchkov, Y. N.; Pavlikov, V. N. Ceramic membranes for ultra- and microfiltration (Review). *Glass Ceram.* 1995, 52, 150–152.
- (11) Michen, B.; Graule, T. Isoelectric points of viruses. *J. Appl. Microbiol.* 2010, 109 (2), 388–397.
- (12) Gutierrez, L.; Li, X.; Wang, J.; Nangmenyi, G.; Economy, J.; Kuhlenschmidt, T. B.; Kuhlenschmidt, M. S.; Nguyen, T. H. Adsorption of rotavirus and bacteriophage MS2 using glass fiber coated with hematite nanoparticles. *Water Res.* 2009, 43 (20), 5198–5208.
- (13) Michen, B.; Fritsch, J.; Aneziris, C.; Graule, T. Improved Virus Removal in Ceramic Depth Filters Modified with MgO. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47 (3), 1526–1533.
- (14) Wegmann, M.; Michen, B.; Luxbacher, T.; Fritsch, J.; Graule, T. Modification of ceramic microfilters with colloidal zirconia to promote the adsorption of viruses from water. *Water Res.* 2008, 42 (6–7), 1726–1734.
- (15) Wegmann, M.; Michen, B.; Graule, T. Nanostructured surface modification of microporous ceramics for efficient virus filtration. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008, 28 (8), 1603–1612.
- (16) Bradley, I.; Straub, A.; Maraccini, P.; Markazi, S.; Nguyen, T. H. Iron oxide amended biosand filters for virus removal. *Water Res.* 2011, 45 (15), 4501–4510.

- (17) You, Y.; Han, J.; Chiu, P. C.; Jin, Y. Removal and Inactivation of Waterborne Viruses Using Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39 (23), 9263–9269.
- (18) Shi, C.; Wei, J.; Jin, Y.; Kniel, K. E.; Chiu, P. C. Removal of viruses and bacteriophages from drinking water using zero-valent iron. *Sep. Purif. Technol.* 2012, 84 (0), 72–78.
- (19) Treccani, L.; Klein, T. Y.; Meder, F.; Pardun, K.; Rezwani, K. Review: Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. *Acta Biomater.* 2013, 9, 7115–7150.
- (20) Kroll, S.; Brandes, C.; Wehling, J.; Treccani, L.; Grathwohl, G.; Rezwani, K. Highly Efficient Enzyme-Functionalized Porous Zirconia Microtubes for Bacteria Filtration. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46 (16), 8739–8747.
- (21) Meder, F.; Daberkow, T.; Treccani, L.; Wilhelm, M.; Schowalter, M.; Rosenauer, A.; Madler, L.; Rezwani, K. Protein adsorption on colloidal alumina particles functionalized with amino, carboxyl, sulfonate and phosphate groups. *Acta Biomater.* 2012, 8, 1221–1229.
- (22) Kim, H. J.; Jung, D. H.; Jung, I. H.; Cifuentes, J. I.; Rhee, K. Y.; Hui, D. Enhancement of mechanical properties of aluminium/epoxy composites with silane functionalization of aluminium powder. *Composites, Part B* 2012, 43 (4), 1743–1748.
- (23) Moritz, M.; Łaniecki, M. SBA-15 mesoporous material modified with APTES as the carrier for 2-(3-benzoylphenyl)propionic acid. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258 (19), 7523–7529.
- (24) Weetall, H. Preparation of immobilized proteins covalently coupled through silane coupling agents to inorganic supports. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1993, 41 (3), 157–188.
- (25) Fiorilli, S.; Rivolo, P.; Descrovi, E.; Ricciardi, C.; Pasquardini, L.; Lunelli, L.; Vanzetti, L.; Pederzoli, C.; Onida, B.; Garrone, E. Vaporphase self-assembled monolayers of aminosilane on plasma-activated silicon substrates. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 321 (1), 235–241.
- (26) Meder, F.; Wehling, J.; Fink, A.; Piel, B.; Li, K.; Frank, K.; Rosenauer, A.; Treccani, L.; Koeppen, S.; Dotzauer, A.; Rezwani, K. The role of surface functionalization of colloidal alumina particles on their controlled interactions with viruses. *Biomaterials* 2013, 34 (17), 4203–4213.
- (27) Cademartiri, R.; Anany, H.; Gross, I.; Bhayani, R.; Griffiths, M.; Brook, M. A. Immobilization of bacteriophages on modified silica particles. *Biomaterials* 2010, 31 (7), 1904–1910.
- (28) Chen, Z.; Hsu, F.-C.; Battigelli, D.; Chang, H.-C. Capture and release of viruses using amino-functionalized silica particles. *Anal. Chim. Acta* 2006, 569 (1–2), 76–82.
- (29) Zerda, K. S.; Gerba, C. P.; Hou, K. C.; Goyal, S. M. Adsorption of viruses to charge-modified silica. *Appl. Environ. Microbiol.* 1985, 49 (1), 91–95.
- (30) Werner, J.; Besser, B.; Brandes, C.; Kroll, S.; Rezwani, K. Production of ceramic membranes with different pore sizes for virus retention. *Journal of Water Process Engineering* 2014, 4 (0), 201–211.
- (31) Besser, B.; Veltzke, T.; Dreyer, J. A. H.; Bartels, J.; Baune, M.; Kroll, S.; Thöming, J.; Rezwani, K. A comparative experimental study on the deviation of the ideal selectivity in HDTMS-functionalized and untreated ceramic structures with pores in the upper mesoporous range. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 217, 253–261.
- (32) Kroll, S.; Treccani, L.; Rezwani, K.; Grathwohl, G. Development and characterisation of functionalised ceramic microtubes for bacteria filtration. *J. Membr. Sci.* 2010, 365 (1–2), 447–455.
- (33) Kroll, S.; de Moura, M. O. C.; Meder, F.; Grathwohl, G.; Rezwani, K. High virus retention mediated by zirconia microtubes with tailored porosity. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012, 32 (16), 4111–4120.

Apêndice B: Cálculos Implementados no Mathcad para Resolução do Modelo de Bacchin et. al.

$$X(\phi) := 6.2028 \cdot e^{\left[\left(\frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} \right) \cdot \phi \right]} \cdot \left[7.9 - 3.9 \cdot \left[\left(\frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} \right) \cdot \phi \right] \right]$$

$$X(0.5) = 33.091$$

$$\Pi_{\text{ent}}(\phi) := \frac{(3 \cdot k \cdot 298) \cdot \phi}{4 \cdot \pi \cdot a^3} \cdot \left[\frac{(1 + \phi + \phi^2 + 0.67825 \cdot \phi^3 - \phi^4 - 0.5 \cdot \phi^5 - X(\phi) \cdot \phi^6)}{1 - 3 \cdot \phi + 3 \cdot \phi^2 - 1.04305 \cdot \phi^3} \right]$$

$$\Pi_{\text{vdw}}(\phi) := -1 \cdot \frac{12 \cdot 10^{-20} \cdot \phi^3}{48 \cdot \pi \cdot a^3 \cdot \left[\left(\frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} \right) \cdot \phi \right] \cdot \left[\left(\left(\frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} \right) \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \phi^{\frac{2}{3}} \right]^2}$$

$$\kappa := \left[\frac{2 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-5}}{80 \cdot k \cdot 298} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \zeta := -60 \cdot 10^{-3}$$

ξ: Potencial zeta reduzido
ζ: Potencial zeta

$$\xi := \frac{1.602 \cdot 10^{-19} \cdot \zeta}{k \cdot 298}$$

$$\Pi_{\text{elec}}(\phi) := \left(\frac{1 - \phi}{12} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot k \cdot 298 \cdot 10^{-5} \right) \cdot \left[\cosh \left[\frac{\kappa \cdot a \cdot \xi}{\kappa \cdot a \cdot \phi^3 \cdot \cosh \left[\kappa \cdot a \cdot \left(1 - \phi^{\frac{1}{3}} \right) \right]} + \frac{\sinh \left[\kappa \cdot a \cdot \left(1 - \phi^{\frac{1}{3}} \right) \right]}{\cosh \left[\kappa \cdot a \cdot \left(1 - \phi^{\frac{1}{3}} \right) \right]} \right] - 1 \right]$$

$$\Pi(\phi) := \Pi_{\text{elec}}(\phi) + \Pi_{\text{vdw}}(\phi) + \Pi_{\text{ent}}(\phi)$$

$$\mu(\phi) := 10^{-3} \cdot \left[1 + \frac{1.25 \cdot \phi}{1 - \left(\frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6} \right) \cdot \phi} \right] \quad H(\phi) := \frac{6 + 4 \cdot \phi^{\frac{5}{3}}}{6 - 9 \cdot \phi^{\frac{1}{3}} + 9 \cdot \phi^{\frac{5}{3}} - 6 \cdot \phi^2}$$

$$d\Pi d\phi(\phi) := \frac{d}{d\phi} \Pi(\phi)$$

$$\phi_c := \text{root}(d\Pi d\phi(\phi_c), \phi_c, 0.1, 0.7) = 0.461$$

$$\phi_c = 0.461$$

$$D(\phi) := \left(\frac{V_p(a)}{6 \cdot \pi \cdot 10^{-3} \cdot a \cdot H(\phi)} \right) \cdot (d\Pi d\phi(\phi))$$

$$G(\phi_b, \phi_w) := \int_{\phi_b}^{\phi_w} D(\phi) \cdot \int_{\phi}^{\phi_w} \frac{D(\rho)}{\phi \cdot \mu(\rho)} d\rho d\phi$$

$$\phi_b := 0.001$$

$$G(\phi_b, 0.1) \cdot 10^{20} = 1.313 \times 10^0$$

$$Q_0 := \pi \cdot 0.0004^2$$

$$Q_0 = 5.027 \times 10^{-7}$$

$$Q = A^* V_w = 2 \pi R_L^* V_w$$

$$Q(V_w) := Q_0 - (2 \cdot \pi \cdot 0.0004 \cdot V_w \cdot 0.05)$$

$$L_p := 10^{-9} \quad \mu_b := 0.001$$

$$f(Q) := \frac{16 \cdot \pi \cdot 0.0004 \cdot 0.001}{2 \cdot Q \cdot 1000} \quad R_m := \frac{1}{L_p} \cdot \frac{1}{\mu_b}$$

$$V_w := \frac{P - \Pi(\phi_w)}{0.001 \cdot R_m}$$

$$V_w := 1 \quad \phi_w := 0.1 \quad P := 0.1 \cdot 10^5 \quad TOL := 10^{-8}$$

$$\text{Modelo}(P, \phi_w) := \left| \begin{array}{l} V_w \leftarrow \frac{P - \Pi(\phi_w)}{0.001 \cdot R_m} \\ \text{eq1} \leftarrow 10^5 \cdot \left[V_w^2 - \left[\frac{\pi \cdot 0.0004^2 - (2 \cdot \pi \cdot 0.0004 \cdot V_w \cdot 0.05)}{0.0004} \right]^2 \right] \cdot \left[\frac{8 \cdot \pi \cdot 0.0004 \cdot 0.001}{\pi \cdot 0.0004^2 - 2 \cdot \pi \cdot 0.0004 \cdot V_w \cdot 0.05} \right] \cdot \left(\frac{G(\phi_b, \phi_w)}{2 \cdot \pi \cdot 0.0004 \cdot V_w \cdot 0.05} \right) \right| \end{array} \right|$$

$$TOL := 10^{-8} \quad \zeta := 0.0001$$

$$\text{resp}(Pini, \phi_w) := \left| \begin{array}{l} \phi_w \\ P \leftarrow Pini \\ f \leftarrow 1 \\ \text{while } |f| > TOL \\ \quad f \leftarrow \text{Modelo}(P, \phi_w) \\ \quad df \leftarrow \frac{\text{Modelo}(P + \zeta, \phi_w) - \text{Modelo}(P - \zeta, \phi_w)}{2 \cdot \zeta} \\ \quad P \leftarrow P - \frac{f}{df} \\ \text{resp}_0 \leftarrow \frac{P - \Pi(\phi_w)}{0.001 \cdot R_m} \\ \text{resp}_1 \leftarrow P \\ \text{resp} \end{array} \right|$$

$$\text{sol}(\phi_{ws}, \phi_{wi}, N) := \left| \begin{array}{l} \phi_w \leftarrow \phi_{wi} \\ ch \leftarrow 0.01 \\ \Delta \leftarrow \frac{\phi_{ws} - \phi_{wi}}{N} \\ \text{for } i \in 0..N \\ \quad \text{sol}_i \leftarrow \text{resp}(P, \phi_w) \\ \quad \phi_w \leftarrow \phi_w + \Delta \\ \quad P \leftarrow \text{sol}_{1,i} \\ \text{sol} \end{array} \right| \quad \phi_c = 0.461$$

$$\phi_{wi} := 0.001 \quad \phi_{ws} := \phi_c$$

$$N := 20$$

$$i := 0..N$$

$$\text{vec} := \text{sol}(\phi_{ws}, \phi_{wi}, N)$$

$$\phi_{wr}_i := \phi_{wi} + i \cdot \frac{\phi_{ws} - \phi_{wi}}{N}$$