

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E COBRE E
SUA APLICAÇÃO NA DESINFECÇÃO DA ÁGUA

Dionisio da Silva Biron

Caxias do Sul, 2016

Dionisio da Silva Biron

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E COBRE E
SUA APLICAÇÃO NA DESINFECÇÃO DA ÁGUA**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pela Prof^a Dra. Venina dos Santos e co-orientado pela Prof^a Dra. Mara Zeni Andrade.

Caxias do Sul, 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

B619p Biron, Dionisio da Silva, 1990-
Preparação e caracterização de membranas impregnadas com nanopartículas de prata e cobre e sua aplicação na desinfecção da água / Dionisio da Silva Biron. – 2016.
92 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processo e Tecnologia, 2016.

Orientadora: Profa. Dra. Venina dos Santos ; coorientadora: Profa. Dra. Mara Zeni Andrade.

1. Águas residuais – Purificação. 2. Membranas filtrantes. 3. Nanotecnologia. I. Título.

CDU 2. ed.: 628.16

Índice para o catálogo sistemático:

1. Águas residuais – Purificação	628.16
2. Membranas filtrantes	628.16.067.1
3. Nanotecnologia	620.3

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

**"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS IMPREGNADAS COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA E COBRE E SUA APLICAÇÃO NA DESINFECÇÃO DA
ÁGUA"**

Dionísio da Silva Biron

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias. Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 24 fevereiro de 2016.

Banca Examinadora:

Venina dos Santos

Dra. Venina dos Santos (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Márcia Zeni Andrade

Dra. Márcia Zeni Andrade (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Camila Baldasso

Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

Carlos Pérez Bergmann

Dr. Carlos Pérez Bergmann
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
Federação de Estabelecimento de Ensino Superior Novo Hamburgo

Marli Camassola

Dra. Marli Camassola
Universidade de Caxias do Sul

“O valor de todo o conhecimento está no seu vínculo com as nossas necessidades, aspirações e ações; de outra forma, o conhecimento torna-se um simples lastro de memória, capaz apenas - como um navio que navega com demasiado peso - de diminuir a oscilação da vida quotidiana.”

V. O. Kliutchevski

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, no qual deposito a minha fé desde o princípio de minha existência.

A minha mãe, Marli, pelo amor, carinho e afeto incondicional. Agradeço aos ensinamentos, demonstrando todo o tempo que viver não é fácil, entretanto todos possuem a escolha de trilhar o seu próprio caminho de forma justa, independentemente das dificuldades impostas.

A Aline, pelo apoio e incentivo durante todo o tempo. Nunca esquecerei a sua dedicação em me “colocar para cima” em momentos de dúvidas e angústias. Agradeço pela sua paciência, que foi incomparável.

As minhas irmãs, Marciele, Marina e Franciele que juntos crescemos e aprendemos um com o outro a conviver e cultivar o afeto em família.

Ao meu sobrinho, Maikell, um rapaz inteligente e com grande futuro pela frente.

As minhas professoras e orientadoras Dra. Venina dos Santos e Dra. Mara Zeni Andrade. Agradeço pelos ensinamentos e por me acompanharem durante esta etapa de minha vida.

A técnica do LPQM Msc. Joicele Duarte pelo apoio e contribuição durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Carlos Pérez Bergmann pela colaboração na realização deste trabalho.

A professora Dra. Marli Camassola e Dra. Roselei Fontana, pelo espaço cedido no LENB e auxílio na realização dos ensaios microbiológicos.

A Universidade de Caxias do Sul (UCS) e a CAPES pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

Por fim, e de fato, este trabalho não teria sido concluído sem a colaboração e o estímulo de diversas pessoas. Portanto, deixo aqui e a todos os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Contaminação Microbiológica da Água	20
3.2 Processos Convencionais de Desinfecção de Microrganismos	23
3.2.1 Desinfecção Química	23
3.2.1.1 Cloro e Compostos de Cloro	24
3.2.1.2 Ozônio	25
3.2.2 Desinfecção Física	26
3.2.2.1 Radiação Ultravioleta (UV)	26
3.2.2.2 Desinfecção Solar	27
3.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)	28
3.2.1 Membrana	31
3.2.2 Membranas aplicadas no tratamento da água	33
3.2.3 Processo de Microfiltração	34
3.4 Nanopartículas de Prata e Cobre como Alternativa à Desinfecção Convencional da Água	36
3.4.1 Efeito Bactericida da Prata	37
3.4.2 Efeito Bactericida do Cobre	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Materiais	41
4.2 Métodos	42
4.2.1 Caracterização das Membranas Cerâmicas Comerciais	42
4.2.1.1 Caracterização Morfológica e Composição Química	42
4.2.1.2 Difração de Raios X das Membranas Cerâmicas	43
4.2.1.3 Tamanho e Distribuição de Poro	43
4.2.1.4 Testes de Permeabilidade e Retenção de Proteínas	43
4.2.2 Obtenção e Caracterização de Nanopartículas de Prata e Cobre	45
4.2.2.1 Obtenção de Nanopartículas de Prata	46
4.2.2.2 Obtenção de Nanopartículas de Cobre	46
4.2.2.3 Difração de Raios X das Nanopartículas de Prata e Cobre	47
4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	47
4.2.2.5 Análise de Absorbância no UV-Visível das Nanopartículas de Prata e Cobre	47
4.2.2.6 Distribuição de Tamanho de Nanopartículas por Espalhamento de Luz	48

4.2.3 Obtenção das Membranas Cerâmicas Impregnadas com Prata e Cobre _____	48
4.2.3.1 Método de Preparação das Membranas Cerâmicas Revestidas com Prata e Cobre _____	48
4.2.3.2 Caracterização das Membranas Cerâmicas Revestidas com Prata e Cobre _____	50
4.2.4 Análise Microbiológica das Membranas Cerâmicas _____	50
4.2.4.1 Testes de microfiltração _____	51
4.2.4.2 Preparação do Meio Líquido de Crescimento _____	52
4.2.4.3 Preparação do Meio de Diluição _____	52
4.2.4.4 Preparação do Meio Sólido em Placas de Petri _____	53
4.2.4.5 Teste de Zona de Inibição _____	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	55
5.1 Caracterização das Membranas Cerâmicas Comerciais _____	55
5.1.1 Avaliação Morfológica e Composição Química das Membranas Cerâmicas _____	55
5.1.2 Difração de Raios X das Membranas Cerâmicas Comerciais _____	58
5.1.3 Tamanho e Distribuição de Poro _____	59
5.1.4 Permeabilidade e Retenção de Proteínas _____	61
5.2 Obtenção e Caracterização de Nanopartículas de Prata e Cobre _____	64
5.2.1 UV-Visível _____	64
5.2.2 Difração de Raios X das Nanopartículas de Prata e Cobre _____	65
5.2.3 MET e Distribuição de Tamanho de Nanopartículas _____	66
5.3 Caracterização das Membranas Cerâmicas Contendo Prata e Cobre _____	69
5.4 Eficiência da Desinfecção de Escherichia coli _____	73
5.4.1 Testes de Microfiltração _____	73
5.4.2 Testes de Zona de Inibição _____	81
5.4.3 Liberação de Prata e Cobre em Meio Líquido _____	84
6 CONCLUSÕES _____	86
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS _____	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da <i>Escherichia coli</i> em contato com nanopartículas de prata (YANG et al., 2016).	22
Figura 2. Principais processos de separação por membranas em relação ao material retido e a pressão transmembrana aplicada (SIGH, 2006 e HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). 31	
Figura 3. Fundamentos dos processos de separação com membranas (WANG et al., 2011). . 32	
Figura 4. Principais tipos de membranas (RAVACHI et al., 2009).	33
Figura 5. Processo de microfiltração convencional ou perpendicular (<i>dead-end</i>) e tangencial (<i>cross-flow</i>) (WANG et al., 2011).	35
Figura 6. Diversas aplicações de nanopartículas de prata (LEM et al., 2012).	38
Figura 7. Fotografia das membranas cerâmicas tubulares comerciais.	41
Figura 8. Representação do sistema de microfiltração utilizado nos processos de separação por membranas.	44
Figura 9. Fluxograma dos procedimentos desenvolvidos para a obtenção de nanopartículas de prata e cobre (ABDULLA-AL-MAMUN et al., 2009 e PENCHEVA et al., 2012).	45
Figura 10. Fluxograma dos procedimentos para a obtenção das membranas cerâmicas impregnadas com prata e cobre. Onde: M1-Ag é a membrana de alumina contendo prata, M1-Cu é membrana de alumina contendo cobre, M2-Ag é a membrana de mulita contendo prata e M2-Cu é membrana de mulita contendo cobre.	49
Figura 11. Fotografia do sistema de microfiltração e da capela de exaustão utilizada nos experimentos com o microrganismo <i>Escherichia coli</i>	51
Figura 12. Processo de diluição e plaqueamento utilizado para a contagem da bactéria <i>Escherichia coli</i>	53
Figura 13. Distribuição de solução de <i>Escherichia coli</i> sobre meio sólido para as membranas cerâmicas com e sem prata e cobre.	54
Figura 14. Imagens das membranas cerâmicas comerciais obtidas por MEV. (a) superfície interna e (b) seção transversal interna da membrana cerâmica M1, e (c) superfície interna e (d) seção transversal interna da membrana cerâmica M2.	56
Figura 15. Histograma de distribuição de tamanho de partículas das membranas cerâmicas em estudo, sendo (a) M1 e (b) M2.	57

Figura 16. Espectroscopia de dispersão de energia (EDE) das membranas cerâmicas comerciais de (a) M1 e (b) M2.	57
Figura 17. Imagens dos pós e dos difratogramas obtidos por DRX das membranas cerâmicas comerciais de M1 (a) e M2 (b).	58
Figura 18. Perfis de distribuição de poros e intrusão de mercúrio obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio para as membranas cerâmicas M1 (a) e (b) e M2 (c) e (d).	59
Figura 19. Comportamento do fluxo de permeado com água destilada, em função das diferentes pressões transmembranas aplicadas, das membranas cerâmicas comerciais de M1 e M2. (a) perfil do fluxo de permeado ao longo dos testes e (b) permeabilidade hidráulica apresentada pelas membranas.	62
Figura 20. Comportamento do fluxo de permeado nos testes de microfiltração e retenção de proteínas, tripsina (TR), albumina de ovo (ALBOVO) e albumina sérica bovina (BSA). Onde, (a) e (b) são os testes para membrana comercial cerâmica M1 e (c) e (d) são os testes para a membrana comercial cerâmica M2.	63
Figura 21. Espectro no UV-visível (a) e fotografias das dispersões coloidais de prata (b) e cobre (c).	64
Figura 22. Imagens dos pós e difratogramas obtidos por DRX das nanopartículas de prata (a) e cobre (b).	66
Figura 23. Imagens das nanopartículas de prata e cobre em solução de PVA 5% (m/v) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.	67
Figura 24. Resultados de tamanhos de partículas de prata e cobre, em solução de PVA 5% (m/v), determinados por microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de luz dinâmica.	68
Figura 25. Imagens das membranas cerâmicas contendo prata obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) e (b) são as imagens da M1 com prata e (c) e (d) são as imagens da M2 com prata.	70
Figura 26. Imagens das membranas cerâmicas contendo prata obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) e (b) são as imagens da M1 com cobre e (c) e (d) são as imagens da M2 com cobre.	71
Figura 27. Imagens do mapeamento de composição das membranas cerâmicas contendo prata obtidas por espectroscopia de dispersão de energia. (a) e (b) são as imagens da M1 com prata e (c) e (d) são as imagens da M2 com prata.	72

Figura 28. Imagens do mapeamento de composição das membranas cerâmicas contendo cobre obtidas por espectroscopia de dispersão de energia. (a) e (b) são as imagens da M1 com cobre e (c) e (d) são as imagens da M2 com cobre.	73
Figura 29. Resultados de eficiência das membranas cerâmicas comerciais com e sem impregnação de prata e cobre.	74
Figura 30. Log dos valores de unidades formadoras colônia da <i>Escherichia coli</i> presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M1.	75
Figura 31. Log dos valores de unidades formadoras colônia da <i>Escherichia coli</i> presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M2.	76
Figura 32. Log dos valores de unidades formadoras colônia da <i>Escherichia coli</i> presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M1-Ag.	77
Figura 33. Log dos valores de unidades formadoras colônia da <i>Escherichia coli</i> presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M2-Ag.	78
Figura 34. Log dos valores de unidades formadoras colônia da <i>Escherichia coli</i> presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M1-Cu.	79
Figura 35. Log dos valores de unidades formadoras colônia da <i>Escherichia coli</i> presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana M2-Cu.	80
Figura 36. Fotografias dos resultados dos testes de zona de inibição com os materiais sem a presença da prata e cobre.	82
Figura 37. Fotografias dos resultados dos testes de zona de inibição com os materiais contendo prata e cobre.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais doenças infecciosas devido à contaminação microbiológica da água (TEBUTT, 1998).....	21
Tabela 2. Marcos históricos do desenvolvimento de membranas (SINGH, 2006 e WANG et al., 2011).....	29
Tabela 3. Efeito tóxico de diferentes nanopartículas em diferentes microrganismos.	37
Tabela 4. Dimensões das membranas cerâmicas utilizadas neste estudo.....	41
Tabela 5. Reagentes utilizados na obtenção das nanopartículas de prata e cobre.	42
Tabela 6. Condições utilizadas na obtenção dos difratogramas de DRX das amostras das membranas cerâmicas.....	43
Tabela 7. Condições utilizadas na obtenção dos difratogramas de DRX das amostras em pó das nanopartículas de prata e cobre (LV et al., 2009 e ABDULLA-AL-MAMUN et al., 2009).	47
Tabela 8. Quantidades, em massa de material das membranas contendo prata e cobre, utilizadas na determinação de prata e cobre liberados em meio líquido após processo de ultrassonificação.	50
Tabela 9. Principais características apresentadas pelas membranas cerâmicas comerciais M1 e M2 nos testes de porosimetria por intrusão de mercúrio.....	61
Tabela 10. Propriedades de transporte apresentadas pelas membranas cerâmicas comerciais M1 e M2.	62
Tabela 11. Resultados da quantidade de prata e cobre presentes nas membranas cerâmicas comerciais. Determinados por espectrometria de absorção atômica.	70
Tabela 12. Resultados dos testes de zona de inibição apresentados pelos materiais com e sem prata e cobre.....	84
Tabela 13. Resultados da liberação de prata e cobre, presentes nas membranas, em meio líquido. As amostras de material cerâmico passaram pelo processo de ultrassonificação (por 15 min) em água ultrapura.....	84

LISTAS DE TERMOS, SIGLAS E ABREVIACOES

%RP	Percentual retido de proteína pela membrana
μm	Micrometros = 10^{-6} m
A	rea da membrana (m^2)
	ngstrm ($1 \text{ } = 10^{-10}$ m ou 0,1 nanmetros)
ALBOVO	Albumina de ovo
BSA	Albumina sérica bovina
Cf	Concentração de proteína na alimentação
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
Cp	Concentração de proteína no permeado
DRX	Difração de raios X
ED	Eletrodiálise
EDE	Espectroscopia de dispersão de energia
ELD	Espalhamento de luz dinâmica
GP	Permeação de gases
J_w	Fluxo de água ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
Log	Logaritmo
M1	Membrana cerâmica de alumina α
M1-Ag	Membrana cerâmica de alumina α impregnada com prata
M1-Cu	Membrana de cerâmica de alumina α impregnada com cobre
M2	Membrana cerâmica de mulita
M2-Ag	Membrana cerâmica de mulita impregnada com prata
M2-Cu	Membrana cerâmica de mulita impregnada com cobre
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV-EC	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo
MF	Microfiltração
nm	Nanmetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m)
NP	Nanopartículas
NPAg	Nanopartículas de prata
NPCu	Nanopartículas de cobre
OMS	Organização Mundial da Saúde
OR	Osmose reversa
PIM	Porosimetria por intrusão de mercúrio
PSM	Processos de separação por membranas
PV	Pervaporação

PVA	Poli (álcool vinílico)
TR	Tripsina
UF	Ultrafiltração
UFC	Unidades formadoras de colônias
UV	Ultravioleta
V	Volume permeado (L)
VP	Permeação de vapores
Δt	Tempo de permeação (h)
θ	Ângulo theta

RESUMO

A contaminação e o uso indevido da água, atrelados ao aumento da população tem gerado preocupação por parte da legislação, o que vem levando ao estudo de novas tecnologias que visam o tratamento, o reúso e a recuperação da qualidade da água. Devido ao baixo custo e a alta eficiência, a tecnologia por membranas tem dominado o mercado de purificação de água. O uso de membranas combinadas a agentes bactericidas (e.g. prata e cobre) tem recebido destaque. Neste trabalho, membranas cerâmicas comerciais tubulares, de alumina α e mulita (M1 e M2, respectivamente), impregnadas com nanopartículas de prata e cobre foram preparadas e caracterizadas com o objetivo de sua aplicação na desinfecção da água. As membranas comerciais foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDE), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e testes de permeabilidade e retenção de proteínas. As nanopartículas de prata e cobre foram obtidas a partir da dissolução de AgNO_3 e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em poli(álcool vinílico) (PVA) 5% (m/v) seguida da redução química dos íons de prata e cobre em partículas metálicas. As dispersões coloidais de prata e de cobre obtidas foram impregnadas nas membranas comerciais por *dip-coating* e posteriormente calcinadas a 600°C para remoção do PVA. Para avaliar a eficiência bactericida das membranas preparadas, foram realizados testes de microfiltração e zona de inibição, utilizando a *Escherichia coli* como microrganismo indicador. Como resultados, as membranas com prata e cobre apresentaram eficiências bactericidas entre 88,75 e 100% e zona de inibição entre 10 a 15 mm. Por outro lado, as membranas sem prata e cobre resultaram em baixas eficiências de retenção de bactérias, entre 40,32 e 73,78%, e não apresentaram zona de inibição. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que a impregnação de prata e cobre em membranas cerâmicas tubulares foi eficiente e proporcionou efeito bactericida as membranas cerâmicas comerciais.

Palavras-chave: desinfecção da água, membranas, nanopartículas de prata e cobre, *dip-coating*.

ABSTRACT

The contamination and the improper use of water linked to the population growth have caused concern on the part of the legislation, which has been leading to the study of new technologies that aim the treatment, reuse and quality recovery of water. Due to the low cost and the high efficiency, the technology with membranes has dominated the water purification market. The use of membranes combined with antibacterial agents (e.g. silver and copper) has been highlighted. In this work, commercial tubular ceramic membranes, α alumina and mullite (M1 and M2 respectively), impregnated with silver and copper nanoparticles were prepared and characterized in order to be applied in water disinfection. The commercial membranes were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) and tests of permeability and of protein retention. The silver and copper nanoparticles were obtained by dissolving AgNO_3 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectively, in poly(vinyl alcohol) (PVA) 5% (w/v) followed by the chemical reduction of silver and copper ions into metallic particles. Those colloidal dispersions obtained were impregnated in the commercial membranes by dip-coating and then, were calcined at 600°C to remove the PVA. To evaluate the bactericidal efficiency of the prepared membranes, tests of microfiltration and of zone of inhibition were performed using *Escherichia coli* as the microorganism indicator. As results, both silver and copper membranes showed bactericidal efficiencies between 88.75 and 100% and an inhibition zone between 10 and 15 mm. On the other hand, the membranes without silver and copper impregnation showed low efficiency of bacteria retention, between 40.32 and 73.78% and did not presented a zone of inhibition. The results of this study indicates that the impregnation of silver and copper in tubular ceramic membranes was efficient and provided bactericidal effect.

Keywords: water decontamination, membranes, nanoparticles of silver and copper and dip-coating.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos corpos hídricos e a deterioração da qualidade da água é uma preocupação da saúde pública. Segundo dados divulgados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (OMS, 2015), aproximadamente 80% das doenças ocorrem devido à contaminação da água. No Brasil, 28 mil pessoas morrem por ano devido a doenças provocadas pela água contaminada e a falta de saneamento básico (OMS, 2015). A OMS e a Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011, estabeleceram que qualquer água destinada ao consumo humano deve conter zero UFC (Unidades Formadoras de Colônias) de *Escherichia coli* a cada 100 mL de amostra (BRASIL, 2011(a) e OMS, 2015).

Inúmeros processos químicos e físicos são propostos visando a descontaminação microbiológica da água, como o uso de ozônio e de cloro livre, radiação ultravioleta e filtração. Entretanto, alguns destes processos podem trazer consequências indesejadas aos seres humanos, como alteração da cor, gosto, aspecto visual, eficiência insuficiente e formação de produtos químicos cancerígenos (METCALF e EDDY, 2014).

Entre todos os processos de tratamento de água, os processos de separação por membranas (PSM) são considerados uma das mais inovadoras tecnologias (BASILE et al., 2015). Os PSM são processos rápidos, econômicos, ocupam menor espaço de área, altamente seletivos, flexíveis e compatíveis, na maioria das vezes, com outros processos de tratamento (ZEMAN e ZYDNEY, 1996). Entretanto, segundo Sawada et al. (2012), um dos maiores problemas apresentados pelas membranas é a diminuição de sua permeabilidade ao longo de seu uso, devido à incrustação causada pela matéria orgânica contida na água bruta e, aos microrganismos que aderem à parede microporosa ou no interior dos poros.

Na seleção de materiais para manufatura de membranas, os materiais cerâmicos (alumina, zircônia, titânia e sílica) comparados aos materiais poliméricos, apresentam vantagens como maior vida útil, elevada resistência mecânica e facilidade de limpeza (SCOTT, 1998). Todavia, esses materiais apresentam alto custo de obtenção e, na maioria das vezes, não apresentam seletividade na remoção de partículas de baixa massa molecular.

Diversos estudos apresentam novos materiais com intuito da remoção e desinfecção de microrganismos patogênicos presentes na água. O efeito bactericida muitas vezes é alcançado com o emprego de materiais bactericidas, como nanopartículas metálicas, tais como cobre e prata.

Lv et al. (2009) estudaram o efeito bactericida de um material cerâmico poroso (diatomita e argila) impregnado com nanopartículas de prata. Seus estudos resultaram na eliminação total dos microrganismos presentes na água, partindo de uma concentração inicial de aproximadamente 10^5 UFC·mL⁻¹ de *E. coli*. Dankovich e Smith (2014) avaliaram o efeito bactericida do cobre contido em papéis absorventes. Neste trabalho, os autores obtiveram nanopartículas de cobre com tamanho médio de 274,2 nm e um efeito bactericida de aproximadamente 96% de retenção de *E. coli* para uma concentração de 65 mgCu·g⁻¹ de papel.

Neste contexto, o desenvolvimento de materiais, que possibilitem a separação de impurezas da água e proporcione efeito bactericida, com baixo custo de fabricação e características físicas e químicas inerentes ao processo de tratamento, se apresenta como uma alternativa promissora para o tratamento de água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar membranas cerâmicas impregnadas com nanopartículas de prata (NPAg) e cobre (NPCu) e avaliar seus desempenhos no processo de desinfecção da água, utilizando a *E. coli* como microrganismo indicador.

2.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral deste trabalho são propostos os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar os suportes cerâmicos comerciais (alumina α e mulita, M1 e M2, respectivamente) quanto: a composição cristalográfica por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDE), ao fluxo e retenção de proteínas, distribuição e volume de poro, área superficial e porosidade por meio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (MEV-EC);
- obter as NPAg e NPCu por redução química, utilizando boro hidreto de sódio (NaBH_4), sais metálicos de prata e cobre II e poli(álcool vinílico) (PVA);
- caracterizar as nanopartículas de prata e cobre por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), distribuição de tamanho de partículas por espalhamento de luz dinâmica (ELD) e absorção no UV-visível;
- preparar as membranas compósitas impregnadas com nanopartículas de prata (M1-Ag e M1-Cu) e cobre (M2-Ag e M2-Cu);
- avaliar a deposição das nanopartículas de prata e cobre sobre os suportes cerâmicos por MEV-EC e EDE;
- avaliar a eficiência das membranas em processos de desinfecção pelos ensaios em bancada de microfiltração utilizando *E. coli* como microrganismo indicador.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram expostos os conceitos e temas mais relevantes para este trabalho, iniciando-se pela contaminação microbiológica da água, seguido dos processos convencionais de desinfecção da água e, posteriormente é apresentada uma breve revisão de conceitos relacionados aos Processos de Separação por Membranas (PSM) e mecanismos de desinfecção utilizando nanopartículas de prata e cobre.

3.1 Contaminação Microbiológica da Água

A água é considerada essencial à vida e de grande importância em diversas atividades do homem. A quantidade de água doce é limitada e sua qualidade está declínio, devido ao seu uso indevido e a sua contaminação. A preservação da qualidade da água fresca é importante para o abastecimento de água potável, produção de alimentos e uso recreacional. A qualidade da água pode ser comprometida pela presença de agentes infecciosos, produtos químicos tóxicos e riscos radiológicos (OMS, 2015). Entre os diversos tipos de contaminação, a mais preocupante, pela sua frequência de acontecimentos é a microbiológica (TEBUTT, 1998 e OMS, 2015).

A possibilidade de contrair doenças foi há muito tempo inferida pelo homem. Segundo Edzwald (2011) muitas doenças infecciosas, Tabela 1, podem ser disseminadas pela água. Essas doenças podem ser causadas por vírus, bactérias, protozoários ou vermes e, embora o seu controle e detecção seja baseada, em parte, da natureza do agente causador muitas vezes é mais útil considerar os aspectos relacionados com a propagação da infecção. De forma geral, a água é o principal agente de propagação de doenças infecciosas em países em desenvolvimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1. Principais doenças infecciosas devido à contaminação microbiológica da água (TEBUTT, 1998).

Doenças	Tipo de relação com a água	Estimativa anual de mortes
Cólera Giardíase Hepatite infecciosa Leptospirose Paratifóide Tularemia Tifóide	Transmitida pela água	4 milhões
Disenteria amebiana Disenteria bacilar Gastroenterite	Transmitida pela água ou propagada com a água	1 milhão
Ascariíase Conjuntivite Doenças diarréicas Lepra Sarna Sepsepele úlceras Tinea Tracoma	Propagada com a água	Relativamente poucas mortes, mas um grande número de casos
Dracunculíasis Esquistossomose	Origem na água	200 mil
Malária Oncocercose Doença do sono Febre amarela	Insetos vetores relacionados com a água	1 milhão

Segundo a OMS (2011), a verificação da qualidade microbiológica da água é susceptível de ser baseada na análise de coliformes fecais, microrganismos indicadores como a *E. coli* (Figura 1). A *E. coli* fornece fortes evidências de contaminação fecal recente e esta não deve estar presente na água para consumo humano.

Em um processo de desinfecção, microrganismos como vírus entéricos e protozoários são mais resistentes, conseqüentemente a ausência de *E. coli* não indica ausência de patógenos. Assim, muitas vezes há a necessidade de outras verificações. Entretanto, na prática, o teste com bactérias coliformes termotolerantes pode ser uma alternativa aceitável em muitas circunstâncias (DI BERNARDO e PAZ, 2009).

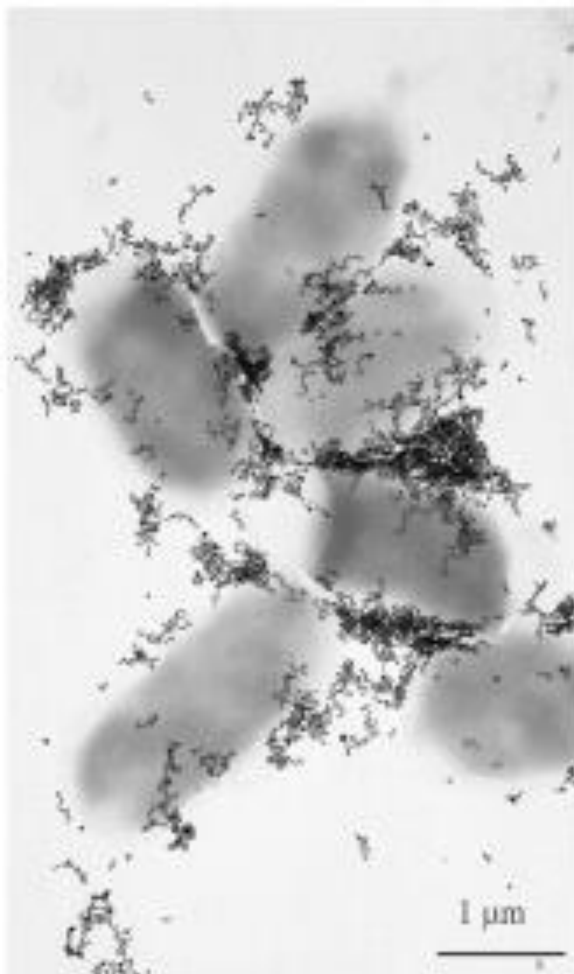


Figura 1. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão da *Escherichia coli* em contato com nanopartículas de prata (YANG et al., 2016).

A *E. coli* é a espécie predominante entre diversos microrganismos anaeróbios facultativos que fazem parte da flora intestinal dos animais homeotérmicos. Esse microrganismo pertence à família *Enterobacteriaceae* e entre suas principais características destacam-se: bacilos gram-negativos, não esporulados, capazes de fermentar lactose com produção de ácido e gás (JAY, 2005).

O significado da presença de *E. coli* na água deve ser avaliado sob dois pontos de vista. No primeiro, a *E. coli* por ser uma enterobactéria, indica que a água apresenta uma contaminação microbiana de origem fecal, e, conseqüentemente, houve uma desinfecção insatisfatória ou há uma fonte de contaminação presente. O outro ponto de vista a ser considerado é que diversas linhagens de *E. coli* são comprovadamente patogênicas ao homem e aos animais (LIGHTFOOT e MAIER, 2003).

3.2 Processos Convencionais de Desinfecção de Microrganismos

A desinfecção é um processo que reduz o número de microrganismos patogênicos a um nível que não seja prejudicial para a saúde humana. Segundo Manivannan (2008), ao utilizar este processo, não significa que todos os microrganismos são mortos, e, em particular, esporos bacterianos, frequentemente apresentam resistência à desinfecção. A eficácia do processo de desinfecção depende de vários fatores. Entre eles, está a importância de uma limpeza que antecede ao processo de desinfecção, o tipo e o nível de contaminação microbiana também é importante, porque diferentes microrganismos possuem diferentes graus de resistência a desinfetantes (PANDIT e KUMAR, 2013).

3.2.1 Desinfecção Química

A desinfecção química é utilizada para controlar e destruir os microrganismos presentes na água, que poderiam causar incrustação, corrosão de equipamentos ou propagar doenças microbianas (PANDIT e KUMAR, 2013). A desinfecção química não tem por função esterilizar a água, isto é, nem todos os microrganismos são eliminados, entretanto, o número de microrganismos presentes após a desinfecção deve permitir o consumo humano de água seguro.

Em estações de tratamento de água, os processos como a coagulação e a filtração não garantem a remoção completa de microrganismos presentes na água, sendo necessária uma etapa de desinfecção. As águas residuais domésticas e muitas das industriais apresentam uma grande quantidade de microrganismos, e, processos de tratamento de águas residuais convencionais não são destinados à remoção de microrganismos patogênicos, embora seus números são significativamente reduzidos após o tratamento. Assim, sempre que esses efluentes são descarregados para os recursos hídricos ou são utilizados para fins de irrigação, a destruição dos agentes patogênicos e organismos indicadores de contaminação microbiológica deve ser satisfeita. Entretanto, a desinfecção das águas residuais, de forma geral, é considerada indesejável uma vez que a remoção da maior parte dos microrganismos irá prejudicar o processo de autopurificação da água e os desinfetantes residuais e subprodutos podem prejudicar a vida aquática (DI BERNARDO e PAZ, 2009 e METCALF e EDDY, 2014).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com Pandit e Kumar (2013) os fatores críticos que afetam a eficiência de desinfecção química são os seguintes:

- natureza do desinfetante;
- concentração do desinfetante;
- duração do tempo de contato entre o desinfetante e o micróbio;
- temperatura do meio em que está;
- tipo e concentração de organismos;
- pH e força iônica.

Os desinfetantes químicos são considerados agentes antimicrobianos, que matam ou inibem o crescimento de microrganismos. Existem dois grupos de desinfetantes químicos antimicrobianos, os oxidantes e os não oxidantes. Os agentes oxidantes incluem o cloro, cloraminas, dióxido de cloro, cloreto, brometo, bromo, ozônio e peróxido de hidrogênio. Os agentes não oxidantes compreendem o formaldeído, isotiazolonas, isocianatos, compostos de amônio quaternário e fenóis clorados (PANDIT e KUMAR, 2013).

3.2.1.1 Cloro e Compostos de Cloro

O cloro e seus compostos estão entre os mais antigos desinfetantes utilizados nos serviços de saúde (MANIVANNAN, 2008). De acordo com Tebutt (1998), o cloro é amplamente utilizado na desinfecção de água para consumo humano devido há:

- estar disponível como líquido, gás ou sólido;
- ser barato comparado a outras formas de desinfecção;
- facilidade de aplicar devido à solubilidade relativamente elevada ($7.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);
- deixa um residual em solução, enquanto que não é prejudicial para os seres humanos, fornecendo proteção do sistema de distribuição;
- é muito tóxico para a maioria dos microrganismos.

Todos os desinfetantes à base de cloro têm seu princípio ativo a partir da liberação de íons de cloro. A sua eficácia aumenta com a concentração de cloro disponível. A forma líquida de hipoclorito, tal como hipoclorito de sódio, ou a forma sólida de hipoclorito, tal

como o hipoclorito de cálcio, são as bases mais comuns de produtos comercializados a base cloro. O dióxido de cloro, cloramina-T, ácido dicloroisocianúrico, e dicloroisocianurato de sódio e de potássio são os compostos alternativos que possui maior quantidade de cloro e mostram efeito microbicida mais prolongado (MANIVANNAN, 2008).

Os desinfetantes à base de cloro têm amplo espectro antimicrobiano que incluem *Mycobacterium tuberculosis* e esporos de bactérias em maior concentração. Também são de ação rápida e econômicos, mas a sua utilização na área da saúde é limitada devido a sua instabilidade relativa, corrosividade aos metais, inativação por materiais orgânicos, e sua capacidade de reagir com os olhos e a pele. Além do mais, a atividade desses desinfetantes a base de cloro é muito afetada pelo pH e dureza da água (MANIVANNAN, 2008).

Segundo Pandit e Kumar (2013), a desinfecção das águas residuais utilizando cloro nunca foi completamente sucedida na prática, devido aos altos custos envolvidos e a dificuldade de manter um nível adequado, uniforme e previsível de desinfecção eficiente.

Em efluentes de sistemas de tratamento convencionais, em geral, são tratados com 10 a 30 mg·L⁻¹ de cloro e um tempo de contato de 30 a 60 minutos, proporcionando uma eficiência de aproximadamente 99,99% de mortalidade de bactérias, mas não têm capacidade para a remoção de ovos de helmintos e protozoários (DI BERNARDO e PAZ, 2009).

3.2.1.2 Ozônio

O ozônio (O₃) é uma forma alotrópica do oxigênio produzido pela passagem de oxigênio ou de ar seco através de uma descarga elétrica (5.000 a 20.000 V e 50 a 500 Hz). É um gás azul instável, altamente tóxico e oxidante, considerado um desinfetante eficiente e útil na remoção de cor, sabores e odores. Como o oxigênio, o ozônio é pouco solúvel em água e, devido à sua forma instável não deixa qualquer residual na água (PANDIT e KUMAR, 2013). Ao contrário do cloro não produz trihalometanos e ácidos haloacéticos, compostos altamente perigosos ao homem. Sua concentração máxima permitida em um ambiente de trabalho é de 0,1 ppm. A tecnologia mais econômica na obtenção de ozônio é considerada a mais dispendiosa que a cloração (TEBUTT, 1998). A sua operação e manutenção exige um alto custo e competência técnica.

A falta de ozônio residual pode propiciar o crescimento biológico, cor, sabor e odor em sistemas de distribuição de água. Tais problemas, geralmente, são resolvidos pela adição de uma pequena dose de cloro após a ozonização, gerando residual. O ozônio, devido a sua instabilidade, tem que ser fabricado no local do seu uso (TEBUTT, 1998).

A dificuldade para controlar e monitorar, particularmente em relação a uma microbiota variável e em presença de carga orgânica, também desfavorece o uso do ozônio como desinfetante (PANDIT e KUMAR, 2013).

Devido a limitada solubilidade do ozônio (cerca de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e a sua natureza altamente reativa, a mistura rápida do gás com a água é essencial. Isto é normalmente conseguido com um difusor de bolha fina colocada na parte inferior de uma câmara de contato. Qualquer excesso de ozônio que escapar da câmara de contato deve ser recolhido e reciclado para economizar energia ou destruído para prevenir um perigo para os trabalhadores no local (TEBUTT, 1998 e PANDIT e KUMAR, 2013).

Outro aspecto importante, é que a presença de bromo na água pode ser um risco à saúde humana, podendo ser convertido pela ozonização em bromato, o que é potencialmente um risco para a saúde a longo prazo. Todavia, o ozônio é um desinfetante mais poderoso do que o cloro. O ozônio é particularmente eficaz contra esporos e cistos. Os cistos de *Cryptosporidium* são inativados a uma concentração de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ozônio após 10 min de contato e cistos de *Giardia* são inativados após 1 min a uma concentração de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (TEBUTT, 1998).

3.2.2 Desinfecção Física

Em alternativa aos processos de desinfecção, o uso de calor, luz e radiação também pode ser apropriado para reduzir ou eliminar microrganismo de um determinado ambiente. O uso do calor é um dos mais antigos controles físicos contra microrganismos e é um método bastante confiável de esterilização. Tanto o calor úmido (autoclave a vapor) quanto o calor seco (chama, cozimento) pode ser utilizado para a inativação de microrganismos. O calor úmido é mais eficaz e requer menos tempo do que o calor seco. A luz solar e radiação ultravioleta (UV) pode ter um efeito prejudicial sobre uma série de microrganismos e pode ser um método prático para a inativação de vírus, bactérias e fungos, em particular aqueles que são transportados pelo ar (KOWALSKI, 2009).

3.2.2.1 Radiação Ultravioleta (UV)

Segundo Kowalski (2009), a radiação UV surgiu com o objetivo da substituição ao uso da cloração, proporcionando a minimização da formação de precursores de trihalometanos (THM) e outros produtos com potencial cancerígenos. Ao contrário de outros

desinfetantes, que têm ação química, a radiação ultravioleta atua por meio físico, atingindo principalmente os ácidos nucleicos dos microrganismos, promovendo reações fotoquímicas que inativam os vírus e as bactérias.

O processo de desinfecção por radiação UV utiliza como princípio a incidência de luz em comprimentos que variam de 200 a 320 nm. A ação desinfetante da radiação UV é bastante forte, desde que os organismos estejam expostos à radiação. É, portanto, necessário garantir que a turbidez se encontre ausente e que a dose seja adequada o suficiente para permitir a absorção da radiação UV (MANIVANNAN, 2008).

O uso de desinfecção por radiação UV pode ser alcançado em alguns segundos, porém requer altos custos com energia (10 a $20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$). A água a ser tratada deverá conter uma turbidez inferior a 1 NTU e receber uma dose de UV de 15 a 25 $\text{mWS}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nessas condições, é possível alcançar uma mortalidade de microrganismos de aproximadamente 99,9%. As vantagens da desinfecção UV está na não formação de sabores e odores, no mínimo de manutenção, no controle fácil e automático com nenhum perigo de sobredosagem. As desvantagens são a falta de residual, elevado custo e necessidade de uma elevada clareza na água. E ainda, a radiação UV não tem efeito sobre *Cryptosporidium* e cistos de *Giardia* em doses normais (KOWALSKI, 2009).

3.2.2.2 Desinfecção Solar

A desinfecção solar ou a utilização de luz solar para desinfecção da água, como foi mencionado, é uma tradição antiga que tem sido praticada há séculos. Esta técnica foi considerada de baixo custo e simples de ser aplicada em países em desenvolvimento, com climas ensolarados (DANIEL, 2001).

A desinfecção solar envolve o preenchimento de um copo ou garrafa de plástico transparente com a água a ser tratada e expondo-a à luz solar durante várias horas. Os micróbios, incluindo indicadores de poluição, tais como *E. coli*, coliformes fecais, bem como microrganismos patogênicos como *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhi* e *Shigella flexneri*, várias leveduras e bolores são eliminados com sucesso por desinfecção solar (PANDIT e KUMAR, 2013).

A luz solar provoca desinfecção por meios diretos e indiretos. Os raios solares podem ser diretamente absorvidos pela célula microbiana, danificando o DNA, e provocando a morte celular. Indiretamente, os raios solares podem excitar moléculas fotossensíveis, tais como porfirina e pigmentos, que estão normalmente presentes no interior da célula. A

radiação solar leva, eventualmente, à formação de espécies reativas de oxigênio, tais como radicais hidroxilas, que danificam a membrana celular, proteínas e DNA (DANIEL, 2001 e PANDIT e KUMAR, 2013).

O efeito sinérgico da radiação solar e a temperatura pode atingir altos níveis de desinfecção de microrganismos. Entretanto, a turbidez e a espessura da lâmina de água interferem significativamente na eficiência de inativação de microrganismo. Águas mais turvas necessitaram de um maior tempo de exposição à luz solar e dependendo da turbidez poderá não ocorrer a desinfecção (DANIEL, 2001).

3.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)

Atualmente, membranas são consideradas umas das mais inovadoras tecnologias de separação. Os PSM consistem em uma tecnologia que tem ganhado destaque ao longo dos últimos anos, sendo desenvolvida e projetada para realizar separações físicas ou físico-químicas (Baker, 2012). Os principais marcos históricos do processo de separação por membranas podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2. Marcos históricos do desenvolvimento de membranas (SINGH, 2006 e WANG et al., 2011).

Evento	Pesquisador	Ano
Osmose, permeação de água através de bexigas de porco	Abbe Nollet	1748
Lei da difusão de gases e leis fenomenológicas de difusão	T. Graham e A. Fick	1933, 1855
Diálise, permeação de gás	T. Graham	1861, 1866
Pressão osmótica	M. Traube, W. Pfeffer, J.W. Gibbs e J.H. van't Hoff	1860-1887
Membranas microporosas	R. Zsigmondy	1907-1918
Lei do equilíbrio	Donnan	1911
Potencial da membrana	Teorell, Meyer e Sievers	1930
Hemodiálise	Kolff	1944
Membranas em filme (pele)	Sourirajan e Loeb	1959
Modelos de transporte	Kedem, Katchalsky, Lonsdale, Merten, Pusch e Sourirajan	1960-1970
Membranas em espiral	Westmoreland e Bray	1965-1970
Membranas de fibra oca (OR)	Mahon, Hoehn e Milford	1965-1970
Membranas compósitas de filme fino	Cadotte e Rozelle	1972
Processos de separação de gases com membranas na indústria	J.M.S. Henis e M.K. Tripodi	1980
Membrana submersa (biorreator)	K. Yamamoto	1989

Apesar de muitos dos processos envolvendo membranas sejam com fluidos líquidos, também existe processos de separação gás-líquido e gás-gás, embora recentemente em desenvolvimento e com sua implementação ainda não generalizada. Dos diversos processos, a hemodiálise é um grande marco do uso de membranas sintéticas, sendo que metade de todas as vendas de membranas pode ser contabilizada por esta aplicação. Ainda, a conquista do espaço dos PSM nos processos de tratamento de água e efluentes baseia-se em suas três vantagens sobre as técnicas convencionais de tratamento (JUDD e JEFFERSON, 2003):

1. a separação é obtida sem a necessidade de uma mudança de fase, e, por conseguinte, é energeticamente mais eficiente do que a destilação.
2. pouco ou nenhum acúmulo ocorre no processo que, portanto, opera continuamente sob condição de estado estável sem necessidade de ciclos de regeneração, ao contrário de processos de separação por adsorção.

3. adição de pouco ou nenhum produto químico é necessário, ao contrário da clarificação convencional que geralmente baseia-se na adição de produtos químicos (coagulantes e floculantes).

Os processos de separação por membranas apresentam como vantagens, quando comparados aos processos convencionais, economia de energia, maior seletividade, separação de compostos termolábeis e simplicidade de operação e escalonamento. Entretanto, segundo Wang et al. (2011), as principais preocupações envolvendo os processos de separação por membranas são a perda de desempenho devido à colmatação da membrana e os custos relacionados a sua limpeza e substituição. Ainda, a deposição de material sobre e dentro da estrutura da membrana denominado de *fouling* não é facilmente removida por acréscimo de pressão ou por retrolavagem. Como consequência disso, ocorre a perda da permeabilidade à pressão constante ou a necessidade de aumentar a pressão para manter o fluxo de permeado constante e, por conseguinte, altera a retenção do soluto.

Em processos envolvendo efluentes líquidos, os PSM permitem a remoção de íons dissolvidos a bactérias presentes na água (Figura 2). As condições de operação, como a pressão transmembrana e o material a ser retido, dependerão da necessidade imposta de cada processo.

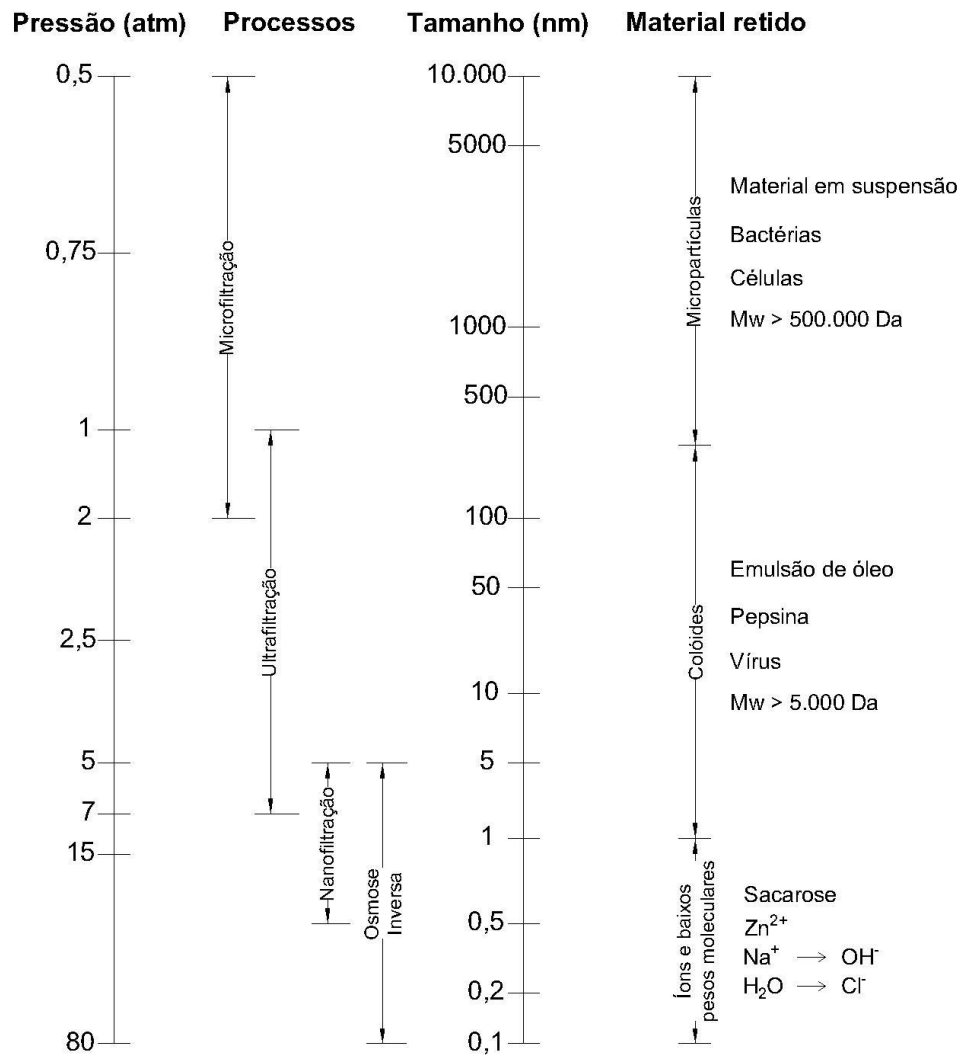


Figura 2. Principais processos de separação por membranas em relação ao material retido e a pressão transmembrana aplicada (SIGH, 2006 e HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

3.2.1 Membrana

A membrana pode ser considerada uma barreira/fase permeável ou semipermeável que restringe total ou parcialmente espécies de um determinado tamanho (Figura 3), podendo estas serem poliméricas, inorgânicas ou compósitas (OYAMA e STAGG-WILLIAMS, 2011; BASILE et al., 2015). Esta membrana, ou barreira, controla a taxa relativa de transporte de várias espécies através dela, proporcionando um produto (permeado) deficiente de um certo componente e um segundo produto (rejeitado) concentrado deste componente. A performance da membrana é determinada por dois principais fatores, fluxo e retenção ou seletividade (RAVANCHI et al., 2009).

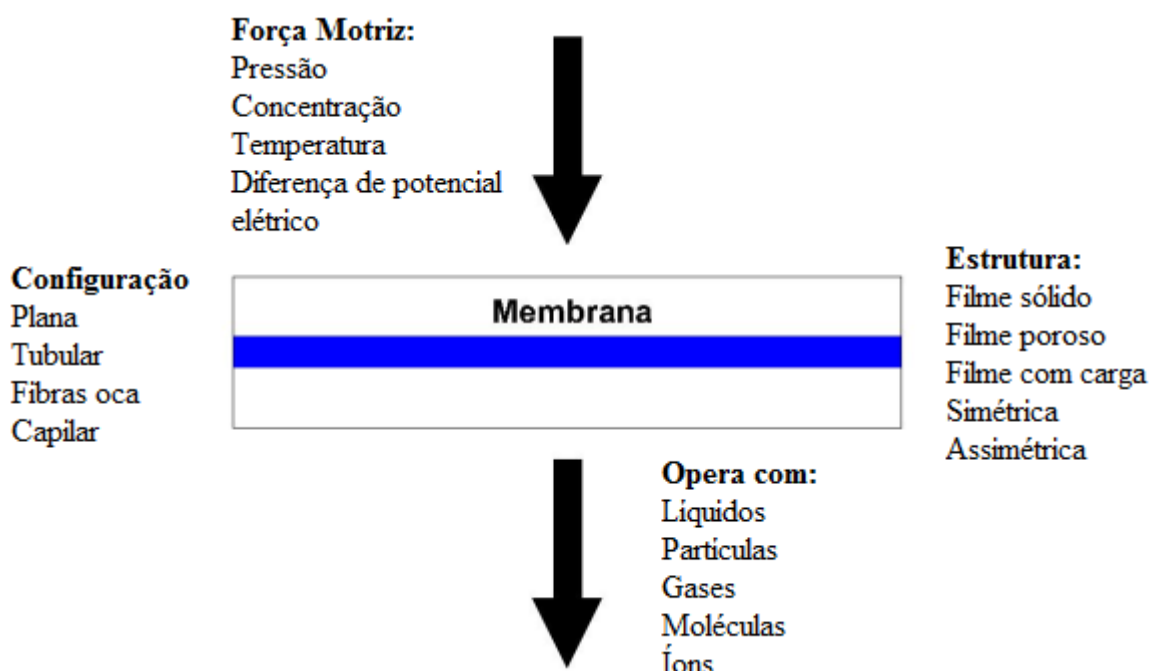


Figura 3. Fundamentos dos processos de separação com membranas (WANG et al., 2011).

As membranas podem ser utilizadas em inúmeros processos de separação na indústria. Estas separações podem ser utilizadas de duas principais formas: onde há a necessidade de separar duas fases, como exemplo água e óleo, ou quando as espécies estão dissolvidas em uma fase, como exemplo cloreto de sódio na água. Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes tipos de indústrias (petroquímica, farmacêutica, laticínios, alimentos, etc.) e suas principais aplicações, de acordo com Scott (1998), são:

- a) microfiltração (MF): ocorre a filtração de partículas com dimensões de micrometros de líquidos e gases;
- b) ultrafiltração (UF): remoção de macromoléculas e coloides de líquidos;
- c) pervaporação (PV): separação de líquidos miscíveis;
- d) permeação de gases e vapores (GP e VP): separação seletiva de misturas de gases e misturas de gases e vapores;
- e) eletrodialise (ED): transporte seletivo de espécies iônicas e aniônicas;
- f) osmose inversa (OI): remoção teórica completa de todas as espécies presentes em um meio líquido (água), onde somente a água permanecerá no permeado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos processos de filtração, as membranas ganham destaque uma vez que a retenção de partículas ocorre nela, a qual deve apresentar resistência mecânica e propriedades que permitam um fluxo de permeado significativamente interessante para o processo (BASILE et al., 2015).

Segundo Ravanchi et al. (2009), as membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que se encontra em contato com a solução a ser separada é que define a utilização de uma membrana porosa ou densa. A Figura 4 ilustra as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais em membranas comerciais.

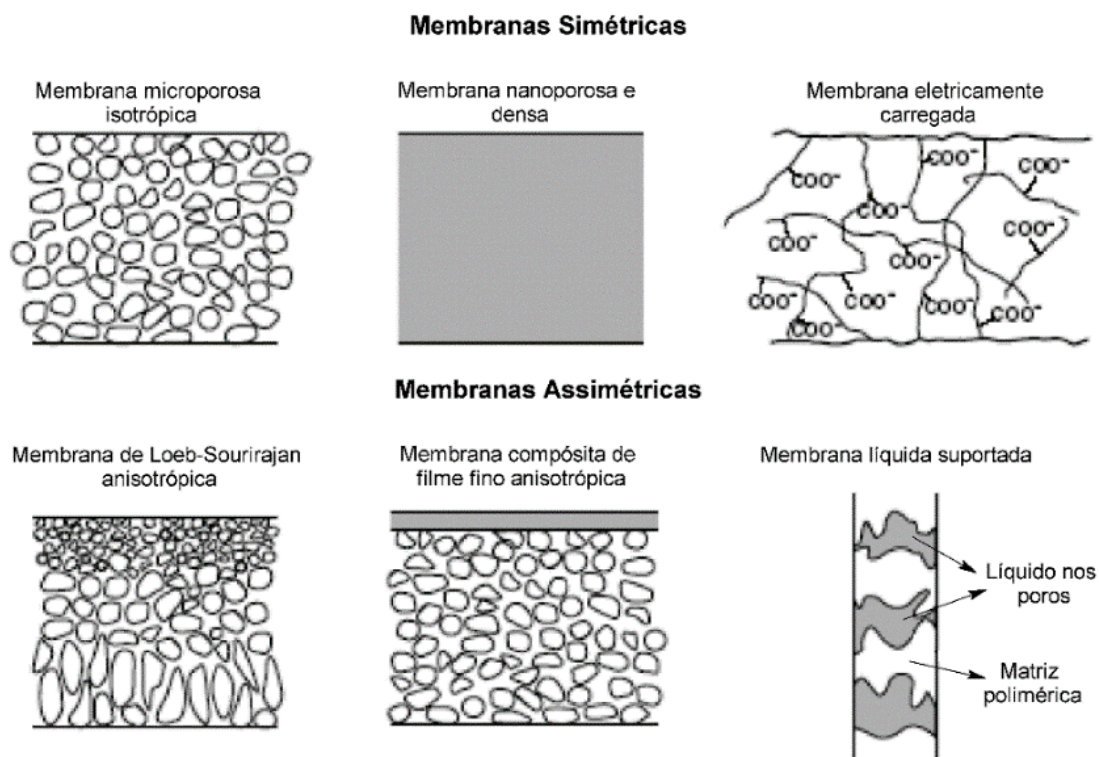


Figura 4. Principais tipos de membranas (RAVACHI et al., 2009).

Independente de a membrana ser densa ou porosa, esta pode ser isotrópica ou anisotrópica. As membranas isotrópicas (simétricas) apresentam as mesmas características ao longo de sua espessura, ou seja, possuem diâmetro de poro regular em toda sua espessura. Devido às consideráveis perdas de carga e à sensibilidade aos ataques de microrganismos, membranas isotrópicas são pouco utilizadas em aplicações industriais (SCOT, 1998).

3.2.2 Membranas aplicadas no tratamento da água

A população triplicou ao final do último século e poderá aumentar em 40 a 50% nos próximos 50 anos. A superpopulação juntamente com a industrialização e a urbanização resultou na crescente demanda por água potável. Ainda, a poluição dos corpos hídricos disponíveis ao consumo humano, gradualmente tem se intensificado devido às atividades humanas e industriais. Como consequências desses fatos, muitas pesquisas concentram-se em novos métodos e novas tecnologias para obter água potável e a reutilização de águas residuais (BASILE et al., 2015).

A purificação da água pode ser entendida como a remoção de agentes desagradáveis, tais como: os produtos químicos, contaminantes biológicos e os sólidos em suspensão presentes na água (WANG et al., 2011).

Devido ao baixo custo e alta eficiência, a tecnologia por membranas tem dominado o mercado na purificação de água. Dentre os tipos de membranas, as membranas poliméricas têm o seu uso em ascensão na indústria, pois são materiais práticos e econômicos. No entanto, estas apresentam limitações a agentes químicos, possuem baixa resistência mecânica e térmica (OYAMA e STAGG-WILLIAMS, 2011).

Materiais cerâmicos são uma alternativa de materiais aplicados aos processos de separação por membranas, em microfiltração e ultrafiltração, em substituição aos materiais poliméricos. As vantagens das membranas cerâmicas em relação às membranas poliméricas estão, entre outras, na sua resistência a agentes químicos, alta resistência mecânica e térmica e no seu uso a uma ampla faixa de pH (MALLADA e MENÉNDEZ, 2008). Entretanto, estes materiais apresentam custos elevados e não apresentam seletividade considerável (acima de 85%) a solutos com baixa massa molar (abaixo 20 kDa).

As membranas filtrantes consistem na principal inovação tecnológica nos processos de tratamento de água e esgoto, sendo a primeira grande inovação desde o desenvolvimento das tecnologias convencionais de tratamento de água no início do século passado.

3.2.3 Processo de Microfiltração

O processo de microfiltração, em geral é utilizado em sistemas de tratamento de água. Após um filtro de areia ou filtração convencional, a MF pode ser utilizada no tratamento de águas subterrâneas e águas superficiais. A microfiltração é frequentemente utilizada como pré-tratamento ao processo de osmose inversa (OI) em plantas de tratamento de água (BASILE et al., 2015).

A MF é um processo que utiliza um gradiente de pressão como força motriz, associado a uma pele microporosa permeável (membrana) que visa a remoção de partículas. Neste processo, a membrana é submetida a um gradiente de pressão, geralmente não ultrapassa 300 kPa, que conduz o solvente e as pequenas espécies através de seus poros, enquanto as moléculas maiores ficam retidas (HABERT et al., 2006). Desta forma, a vazão é dividida em duas: a do concentrado, que é rejeitada pela superfície da membrana, e o permeado, que passa pelos poros da membrana de microfiltração.

Existem dois tipos de microfiltração utilizados em processos industriais, a tangencial (*cross-flow*) e a perpendicular (*dead-end*), Figura 5. A microfiltração tangencial é um processo de filtração, no qual a solução escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. No entanto, no processo perpendicular, a vazão da alimentação flui perpendicularmente à superfície da membrana e as partículas concentradas se acumulam nesta, formando uma camada de filtrado sólido (SCOTT, 1998).

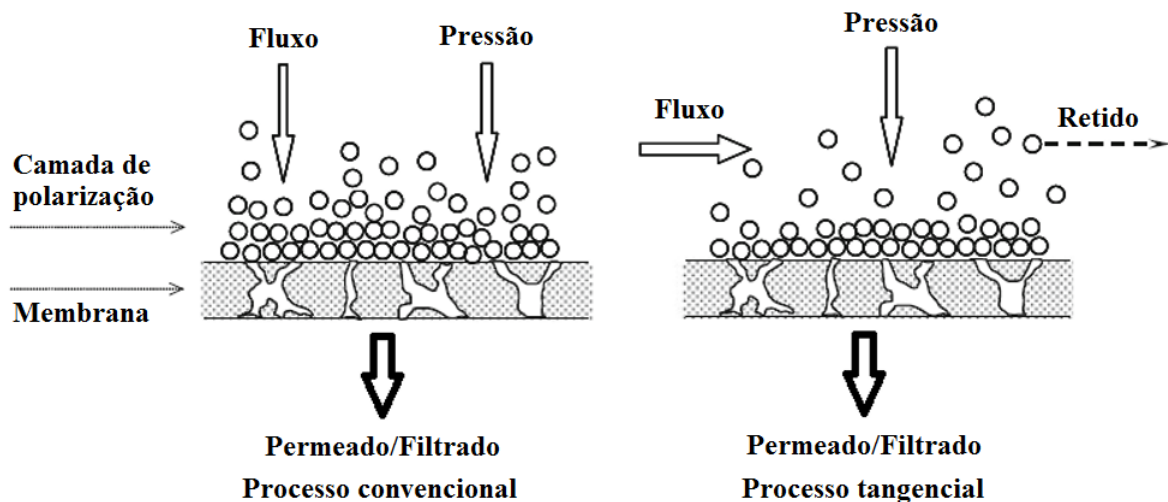


Figura 5. Processo de microfiltração convencional ou perpendicular (*dead-end*) e tangencial (*cross-flow*) (WANG et al., 2011).

Em um processo de microfiltração pode ocorrer uma rápida diminuição do fluxo de permeado da membrana, que é causada pela constrição do tamanho dos poros ou bloqueio dos poros devido à deposição de partículas e células presentes no meio líquido, formando uma camada de polarização. Por outro lado, nos processos de microfiltração tangencial ocorre uma redução da formação da camada de polarização, tornando o fluxo de permeado constante por um longo período. Na microfiltração tangencial a alimentação é bombeada de forma intermitente com velocidade de alimentação e pressão transmembrana a serem determinados

pela necessidade do processo. Em geral, altas velocidades de alimentação evitam uma rápida formação da camada de polarização e o aumento da pressão transmembrana proporciona um aumento da camada de polarização (OYAMA e STAGG-WILLIAMS; 2011, MEYER et al., 2015).

Os processos de microfiltração visam a remoção de material particulado com massa molar acima de 500 kDa. Esse processo é capaz de remover bactérias e células em suspensão uma vez que o tamanho de poro pode estar variando de 0,1 a 10 μm (HABERT et al., 2006). Entretanto, de forma geral, os materiais (cerâmicos e poliméricos) utilizados na confecção de membranas de microfiltração não apresentam caráter bactericida, podendo apresentar somente uma eficiência de retenção de bactérias. Diante disso, a existência da possibilidade de proporcionar a esses materiais um caráter bactericida, diversos estudos na literatura agregam a essas membranas potencial bactericida com uso de metais na forma de nanopartículas (e.g. prata e cobre). Estes estudos retratam uma ação muito eficiente destes materiais compósitos, na remoção e desinfecção de microrganismos (QUANG et al., 2013; CHANG et al., 2008; HANEDA, 2010). No trabalho de Haneda (2010) foi obtido como resultado, em estudo realizado, uma eficiência de 99,99% na desinfecção de *E. coli*, utilizando membranas cerâmicas de microfiltração impregnadas com nanopartículas de prata.

3.4 Nanopartículas de Prata e Cobre como Alternativa à Desinfecção Convencional da Água

O uso de nanopartículas (NP) como agentes antimicrobianos é muito importante na indústria têxtil, na desinfecção da água, na medicina e em embalagens para alimentos. A inserção das NP em processos de desinfecção tem por objetivo, entre outros, sanar os problemas apresentados por alguns compostos químicos utilizados na atualidade. Muitos compostos químicos utilizados na desinfecção são responsáveis pela toxicidade para o corpo humano. Por isso, há um crescente interesse de desinfetantes inorgânicos, tais como as nanopartículas metálicas de prata e cobre (HAJIPOUR et al., 2012).

O efeito bactericida das NP é bem conhecido, porém o mecanismo de ação das mesmas é parcialmente entendido. O que tem sido proposto é a forte interação das nanopartículas com grupos tióis de enzimas vitais, tornando-os inativos. As NP interagem com a membrana bacteriana por interação eletrostática e conseqüentemente rompem a

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

integridade da membrana bacteriana (MORONES et al., 2005 e HAJIPOUR et al., 2012). A Tabela 3 apresenta diferentes materiais e o seu efeito tóxico para diversas bactérias.

Tabela 3. Efeito tóxico de diferentes nanopartículas em diferentes microrganismos.

NP	Microrganismo	Diâmetro	Dosagem	Mecanismo de Ação de Toxicidade	Comentários	Referência
Ag	<i>E. coli</i>	3-18 nm MET	1,4 mg·L ⁻¹	Interação com a parede celular, oxidação das proteínas e perturbação da homeostase celular	NP de Ag interagem em maiores proporções quanto menor for o tamanho da partícula	GURUNATHAN (2015)
Ag	<i>S. aureus</i>	20-150 nm MET	0,107- 0,535 mg·L ⁻¹	Inativação da cadeia respiratória, ruptura da membrana celular, bloqueio da replicação do DNA	NP de Ag interagem mais facilmente com bactérias gram-negativas devido a fina camada de PG	DHAND et al. (2016)
Ag	<i>S. aureus</i>	2,8-6,7 nm MET	-	-	-	SCHNEID et al. (2015)
Cu	<i>S. aureus</i>	50-70 nm ELD	1,875-3,75 mg·L ⁻¹	Íons de cobre em contato com alvo interrompem os processos bioquímicos, inativando enzimas	NP de cobre apresentam mecanismos semelhantes aos da prata	KRUK et al. (2015)
Cu	<i>E. coli</i>	100-600 nm MEV	10 e 65 mg·g ⁻¹ de papel	Causa danos irreversíveis a membrana bacteriana por meio do aumento da permeabilidade da membrana e desestabilização das células	A ação de NP de cobre pode causar inativação de microrganismos em alguns minutos	DANKOVICH e SMITH (2014)
ZnO	<i>E. coli</i>	15-70 nm MET	210 mg·g ⁻¹ de quitosana/bentonita	Afinidade bacteriana por interação eletrostática, geração de radicais livres e distúrbio da permeabilidade	O efeito de toxicidade é menor em bactérias gram-positivas devido a camada de PG mais espessa	MOTSHEKGA et al. (2015)
TiO ₂	<i>E. coli</i>	50 nm MET	62,5 mg·L ⁻¹	Decomposição da membrana bacteriana externa por ERO*	NP de TiO ₂ não possuem toxicidade no escuro	AHMAD et al. (2015)

*ERO: Espécies Reativas de Oxigênio.

3.4.1 Efeito Bactericida da Prata

A prata tem sido extensivamente utilizada em materiais bactericidas e como agente antimicrobiano. Os compostos de prata, também têm sido utilizados no campo médico para tratar queimaduras e uma variedade de infecções. As nanopartículas de prata vêm sendo estudadas como forma de liberação de antibióticos, em filtros com o objetivo de desinfecção da água e em materiais de revestimento. Devido às suas propriedades antibacterianas, as

NPAg têm sido utilizadas para prevenir o crescimento bacteriano em pensos para feridas, tecidos têxteis e revestimentos de madeira (NORDBERG et al., 2014).

O número de produtos comercializados contendo algum nanomaterial tem aumentado consideravelmente, sendo as NPAg as mais comercializadas (LEM et al., 2012). A Figura 6 apresenta as diversas aplicações das nanopartículas de prata.

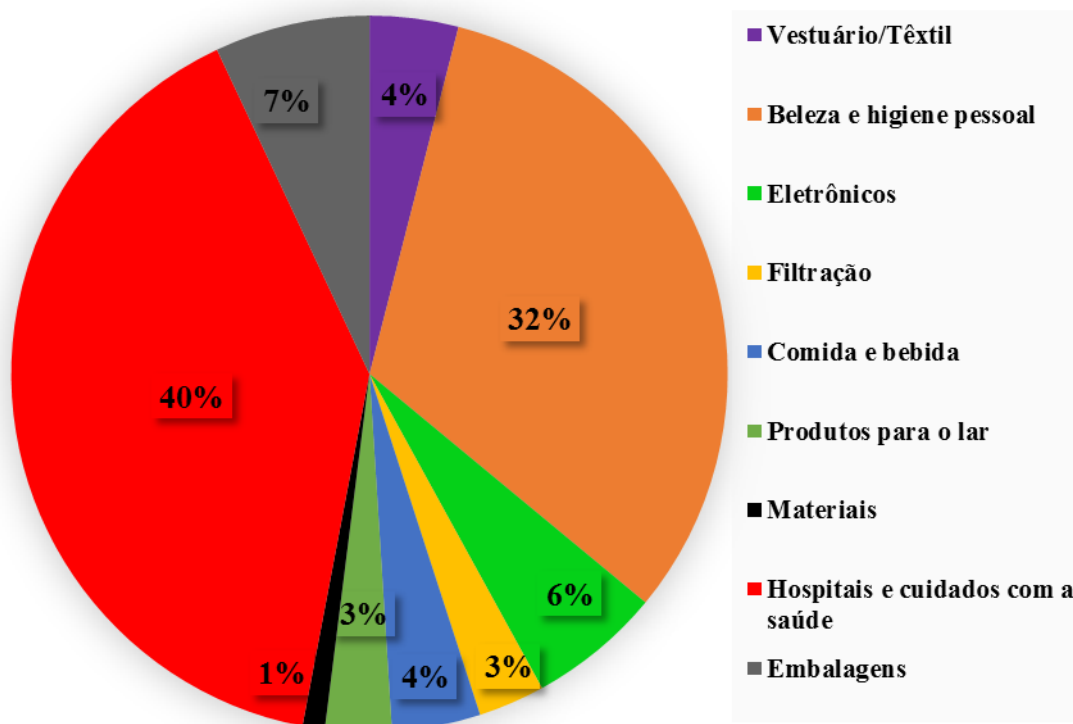


Figura 6. Diversas aplicações de nanopartículas de prata (LEM et al., 2012).

Diversos estudos na literatura relatam a ação da prata como agente bactericida, porém o seu mecanismo é pouco claro e entendido. Segundo Radzig (2013) a prata na forma de NP é eficaz contra bactérias resistentes a antibióticos, bem como contra fungos e vírus.

No trabalho de Zodrow et al. (2009) foi observado um efeito bactericida (99%) de membranas de polissulfona contendo nanopartículas de prata contra a bactéria *E. coli*. De acordo com os autores, a prata foi inicialmente biodisponibilizada em concentrações suficientes para a inativação do microrganismo. Os mesmos autores observaram pouca formação de biofilme formada pelo microrganismo *Pseudomonas mendocina*. A atividade bactericida sobre o biofilme foi atribuída principalmente à liberação de íons Ag presentes na membrana. Em trabalho similar, Koseoglu-Imer et al. (2013) observaram que as membranas preparadas de polissulfona contendo prata podem apresentar o mesmo comportamento, ou

seja, os íons Ag^+ atacaram as bactérias e perturbaram as suas funções e assim deterioraram o crescimento bacteriano.

As NP provocam ao DNA perda de sua capacidade de replicação quando as bactérias são tratadas com íons de prata. O modo de ação da prata inclui a direta interação das NP Ag e o alvo, a liberação de íons de prata e a geração de espécies reativas de oxigênio. A inibição de microrganismos envolve a interação de resíduos de cisteína em regiões críticas de proteínas, resultando na sua inativação. Além disso, o efeito da prata causa ruptura da membrana celular ocorrendo a perda de cátions de potássio (K^+) da membrana, interrompendo o transporte celular e a respiração (CHAMAKURA et al., 2011).

3.4.2 Efeito Bactericida do Cobre

O cobre é um metal essencial para os sistemas vivos e é encontrado em uma variedade de enzimas incluindo superóxido dismutase, peroxidase, citocromo-oxidase. Além de elemento essencial para a vida, apresenta características únicas que o torna um dos metais que mais trazem benefícios para a humanidade. Historicamente, o cobre é um dos mais antigos metais a ser descoberto pelo homem e sempre se fez presente na evolução das civilizações. A sua exploração e o seu uso são marcantes na economia e na sociedade em todos os tempos. O cobre é necessário para o correto funcionamento do organismo e faz parte dos elementos essenciais para a saúde dos seres humanos, animais e vegetais. A OMS recomenda uma quantia de $12,5 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ de cobre por kg de peso em adultos, isso equivale a 0,88 mg para uma pessoa de 70 kg. Os diversos benefícios do cobre englobam não só a saúde humana como também pode ser aproveitado contra microrganismos patogênicos (NORDBERG et al., 2014 PROCOBRE, 2016).

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, o cobre, na forma de nanopartículas, tem sido cada vez mais aplicado como agente antimicrobiano em indústrias têxteis, em equipamentos hospitalares, preservação da madeira e tintas anti-incrustantes. O efeito bactericida do cobre para uma vasta gama de bactérias gram-positivas e gram-negativas tem sido relado por muitos autores (REN et al., 2009 e BAEK e AN, 2011).

As NPCu necessitam de concentrações maiores em relação a NP Ag para apresentarem efeito bactericida. A capacidade bactericida das NP mostrou que essas, como as de Ag e Cu, liberam íons (Ag^+ e Cu^{2+}) que causam alterações de pH e condutividade em meio líquido. Esta liberação de íons metálicos em solução tem a capacidade de inativar e/ou matar microrganismo. Os íons Cu^{2+} são capazes de romper as membranas celulares bacterianas e ao

entrarem através dela interrompem a função enzimática. Os efeitos indiretos a partir de mudanças no ambiente também poderão ter impacto sobre a eficácia das nanopartículas metálicas contra microrganismos (REN et al., 2009).

O estudo Baek e An (2011) avaliou o efeito bactericida de nanopartículas de CuO, NiO, ZnO e Sb₂O₃ contra os microrganismos *E. coli*, *Bacillus subtilis* e *S. aureus*. Neste estudo foi verificado que as NP de CuO tem maior efeito sobre a bactéria *E. coli* do que as demais nanopartículas. Este efeito maior apresentado pelo cobre está relacionado a uma maior interação dos íons cobre com os microrganismos. O efeito dos íons metálicos liberados por nanopartículas não depende somente do metal utilizado, mas também do microrganismo que está exposto.

A toxicidade do cobre em bactérias depende da combinação de muitos fatores, tais como temperatura, aeração, pH, concentração de NP e concentração de bactérias. A alta temperatura, alta aeração e baixo pH decresce a aglomeração do cobre e aumenta a toxicidade. A menor aglomeração fornece superfície mais disponível para a interação com as membranas bacterianas e para a solubilização de íons de cobre, o que leva a maior toxicidade. Formas metálicas e iônicas do cobre produzem radicais hidroxilas que danificam as proteínas essenciais e o DNA (HAJIPOUR et al., 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As membranas cerâmicas de alumina (α -Al₂O₃) (M1) e mulita (Al₂O₃-SO₂) (M2), Figura 7, foram fornecidas pela empresa Tecnicer Tecnologia Cerâmica Ltda (São Carlos – SP). Estes materiais apresentam estrutura tubular e microporosa, com tamanho médio de poro de $0,40 \pm 0,17 \mu\text{m}$ e $0,60 \pm 0,17 \mu\text{m}$, para a M1 e M2, respectivamente. A Tabela 4 mostra as informações das dimensões das membranas utilizadas neste trabalho.

Tabela 4. Dimensões das membranas cerâmicas utilizadas neste estudo.

Dimensões (cm)	M1	M2
Comprimento	19,6	19,6
Espessura da parede	$0,16 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,05$
Diâmetro interno	$0,80 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,03$
Área (cm ²)	$49,25 \pm 0,61$	$50,30 \pm 2,31$

M1-Alumina e M2-Mulita.



Figura 7. Fotografia das membranas cerâmicas tubulares comerciais.

Os reagentes utilizados na síntese das nanopartículas neste trabalho foram o poli (álcool vinílico) (PVA, Vetec, MM = 89 kDa), nitrato de prata (AgNO₃, Synth), nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Sigma-Aldrich) e boroidreto de sódio (NaBH₄, Merck), Tabela 5. Na preparação das dispersões coloidais foi usada água ultrapura (sistema Milli-Q/Millipore).

Tabela 5. Reagentes utilizados na obtenção das nanopartículas de prata e cobre.

Nanopartículas	Sal metálico	Agente redutor	Dispersante
Ag ⁰	AgNO ₃ (Synth)	NaBH ₄ (Merck)	PVA (Vetec)
Cu ⁰	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (Sigma-Aldrich)	NaBH ₄ (Merck)	PVA (Vetec)

Para as análises microbiológicas foram utilizados o caldo nutriente Broth (Merck) e o ágar nutriente para crescimento bacteriano (HIMEA). Esses reagentes foram utilizados com propósito de propiciar um meio de cultura para o crescimento do microrganismo em estudo, no caso a *E. coli*. Ainda, foram utilizados cloreto de sódio (NaCl) (Merck) (para as diluições e plaqueamento) e água sanitária (QbOA) 3% (v/v) para realizar a desinfecção do sistema de microfiltração, antes e depois do processo de microfiltração.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização das Membranas Cerâmicas Comerciais

4.2.1.1 Caracterização Morfológica e Composição Química

A análise microestrutural da superfície e seção transversal das membranas comerciais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-EC) da marca TESCAN modelo MIRA3 acoplado a um detector EDE, no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Neste mesmo equipamento foi realizada a análise da composição do material por espectroscopia de dispersão de energia. As membranas foram fraturadas e metalizadas por pulverização catódica com uma fina camada de ouro e carbono antes da sua caracterização.

As distribuições do tamanho de partícula apresentadas pelas membranas cerâmicas M1 e M2 foram obtidas a partir das imagens de MEV e com o auxílio do *Software ImageJ* versão 1.50b.

4.2.1.2 Difração de Raios X das Membranas Cerâmicas

As amostras em pó das membranas cerâmicas foram analisadas no difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, no LCMIC da UCS. As condições de análise utilizadas podem ser visualizadas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições utilizadas na obtenção dos difratogramas de DRX das amostras das membranas cerâmicas.

Condições de análise	MT1 ⁽¹⁾	MT2 ⁽²⁾
Passo angular	0,05°	0,025°
Intervalo angular	10 a 80°	10 a 80°
Tempo de integração	1 segundo por ângulo	3 segundos por ângulo
Velocidade de varredura	2° por minuto	2° por minuto

(1) CUNHA et al. (2014).

(2) SAINZ et al. (2000).

4.2.1.3 Tamanho e Distribuição de Poro

O tamanho médio de poros e a distribuição de poros foram determinados pela análise de porosimetria por intrusão de mercúrio. A análise foi realizada em um porosímetro da marca Quantacrhome, modelo PM-60-17, no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da UCS. Antes das análises, as membranas foram tratadas termicamente a 400°C por 4 horas para eliminar a umidade e qualquer material orgânico presente.

4.2.1.4 Testes de Permeabilidade e Retenção de Proteínas

Antes de realizar os ensaios de permeação e retenção de proteínas, as membranas cerâmicas M1 e M2 passaram por ensaio de compactação a pressão de 250 kPa durante 1 h.

Todos os testes e as análises de microfiltração com água e proteínas foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM) da UCS em um sistema de bancada, Figura 8. O sistema é composto por um tanque de alimentação de 3 litros, um sistema de bombeamento (modelo 8075-111-313) com uma bomba de diafragma com três câmaras de deslocamento positivo da *Positive Displacement* e um motor da *Permanent Magnet* P/N 11-155-05. A vazão de trabalho utilizada foi de 0,93 L·min⁻¹ com número de Reynolds teórico, calculado, de 2.630.

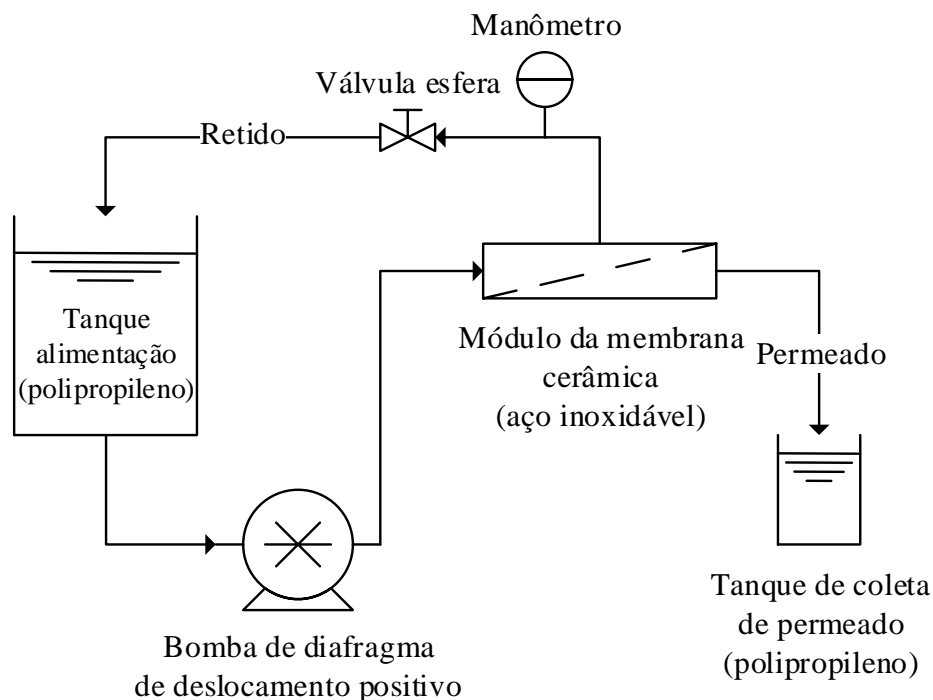


Figura 8. Representação do sistema de microfiltração utilizado nos processos de separação por membranas.

As membranas comerciais M1 e M2 foram caracterizadas pelo fluxo de água pura nas pressões de 50, 100, 150 e 200 kPa e calculado conforme a Equação 1. As amostras de permeado foram coletadas e medidas a cada 5 min.

$$J_w = \frac{V}{A \Delta t} \quad \text{Equação 1}$$

sendo, J_w o fluxo de água ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), V o volume permeado (L), A a área da membrana (m^2) e Δt o tempo de permeação (h).

O estudo de rejeição de proteínas foi realizado usando soluções de proteínas de diferentes massas molares. Foram utilizadas as proteínas tripsina (TR) (20 kDa), albumina de ovo (ALBOVO) (45 kDa) e albumina sérica bovina (BSA) (69 kDa). As soluções proteicas foram preparadas individualmente na concentração de 100 ppm. Os testes com as proteínas foram realizados a fim de verificar a capacidade de rejeição das membranas. Para tal, durante os experimentos de microfiltração foram realizadas coletas de amostras a cada 20 min e analisadas em um espectrofotômetro de ultravioleta – Genesys 10UV Termo Spectronic (UV-

Visível) no comprimento de onda de 280 nm. A retenção de proteínas (%RP) foi calculada pela Equação 2.

$$\%RP = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Durante os ensaios foram realizadas as medições dos fluxos de permeado das soluções proteicas a cada 5 min na pressão constante de 100 kPa e calculado de acordo com a Equação 1.

4.2.2 Obtenção e Caracterização de Nanopartículas de Prata e Cobre

A Figura 9 apresenta o fluxograma geral da obtenção de nanopartículas de prata e cobre. A obtenção das nanopartículas foram adaptados e realizados de acordo com Pencheva et al. (2012) e Abdulla-Al-Mamun et al. (2009).

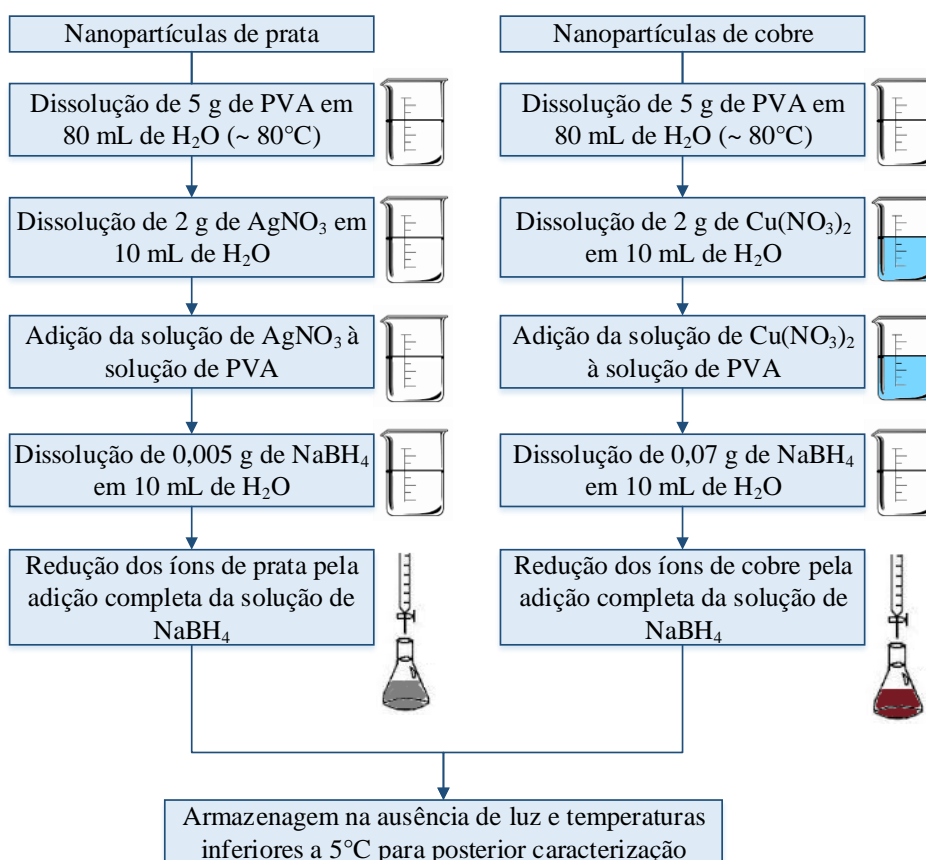


Figura 9. Fluxograma dos procedimentos desenvolvidos para a obtenção de nanopartículas de prata e cobre (ABDULLA-AL-MAMUN et al., 2009 e PENCHEVA et al., 2012).

4.2.2.1 *Obtenção de Nanopartículas de Prata*

A obtenção de nanopartículas de prata foi realizada em meio aquoso a partir da redução química de íons de Ag^+ utilizando como agente redutor o boroidreto de sódio. Para estabilizar as nanopartículas de prata utilizou-se uma dispersão de PVA.

Foram dissolvidos 5 g de PVA em 80 mL de água, sob agitação magnética constante e temperatura aproximada de 80°C . Após, foram preparados 10 mL de uma solução de nitrato de prata $1,18\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ que foi adicionada gota a gota (1 gota por segundo) à solução de PVA, previamente preparada e resfriada a temperatura aproximada de 23°C . Após a mistura dessas duas soluções, uma solução de 10 mL de boroidreto de sódio ($13,22\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), previamente preparada, foi acrescentada a esse sistema (gota a gota) e a dispersão final foi mantida sob agitação por mais 1 min. A dispersão resultante (cinza) foi armazenada em geladeira (5°C e ausência de luz) para posterior caracterização.

A concentração de nitrato de prata estimada, ao final do procedimento, foi de aproximadamente $20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A concentração de prata presente em solução foi determinada por espectrometria de absorção atômica em um espectrômetro de absorção atômica (AANALYST 200), no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UCS.

4.2.2.2 *Obtenção de Nanopartículas de Cobre*

As nanopartículas de cobre, assim como para as de prata, foram obtidas pelo método de redução química com NaBH_4 e estabilizadas com PVA.

A preparação desta solução foi realizada pela dissolução completa de 5 g PVA em 80 mL de água. Em seguida, 10 mL de solução de nitrato de cobre II trihidratado $1,07\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi adicionada gota a gota (1 gota por segundo) à solução de PVA, previamente preparada e resfriada à temperatura aproximada de 23°C . Foram preparados 10 mL de NaBH_4 $185\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ que após foi adicionado (gota a gota) à solução de nitrato de cobre II e PVA, sob agitação constante. Ao final do procedimento a dispersão apresentou coloração vermelha escura. Após a redução completa, a solução foi armazenada em geladeira (5°C e ausência de luz) para posterior caracterização.

A concentração de nitrato de cobre II trihidratado em solução estimada foi de aproximadamente $25,75\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Assim como para a prata, foi usada a espectrometria de absorção atômica para determinar a quantidade de cobre metálico em solução.

4.2.2.3 Difração de Raios X das Nanopartículas de Prata e Cobre

As amostras em pó das nanopartículas de prata e cobre foram analisadas no difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, no LCMIC da UCS. As condições de análise utilizadas podem ser visualizadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições utilizadas na obtenção dos difratogramas de DRX das amostras em pó das nanopartículas de prata e cobre (LV et al., 2009 e ABDULLA-AL-MAMUN et al., 2009).

Condições de análise*	
Passo angular	0,05°
Intervalo angular	30 a 80°
Tempo de integração	2 segundos por ângulo
Velocidade de varredura	2° por minuto

Para obter as amostras em pó foi necessária a centrifugação das dispersões coloidais de prata e cobre em uma centrífuga BioEng BE-5000 por 30 min. Após a centrifugação as amostras foram lavadas com acetona comercial e secas em estufa por 24 horas a aproximadamente 70°C.

4.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens das nanopartículas de prata e cobre foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) JEOLJEM-1200 Ex II, no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento foi operado a uma voltagem de 80kV. As amostras das dispersões coloidais de prata e de cobre foram diluídas (1:10) e tratadas em um sistema de ultrassom por 10 min para a melhor dispersão das nanopartículas. Em seguida, uma gota de cada dispersão de nanopartículas de prata e de cobre foram depositadas sobre um *grid* de cobre com filme de Formvar (300 mesh) e deixadas secar por 24 h.

4.2.2.5 Análise de Absorbância no UV-Visível das Nanopartículas de Prata e Cobre

As dispersões contendo as NP_{Ag} e NP_{Cu} foram analisadas em um espectrofotômetro Genesys ultravioleta, 10mV, Termo Spectronic (UV-Visível) no LPQM da UCS, na faixa de

comprimento de onda situada entre 250 e 800 nm, utilizando-se uma cubeta de poli(metilmetacrilato) de caminho óptico de 10 mm.

4.2.2.6 Distribuição de Tamanho de Nanopartículas por Espalhamento de Luz

A distribuição de tamanho de nanopartículas foi avaliada em um equipamento NANO-flex® 180° DLS *size* no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. Para as análises, foi utilizada uma faixa de operação nanométrica de 0,8 a 6500 nm. As amostras das dispersões coloidais de prata e de cobre foram diluídas (1:10) e tratadas em um sistema de ultrassom por 1 min para a melhor dispersão das nanopartículas.

4.2.3 Obtenção das Membranas Cerâmicas Impregnadas com Prata e Cobre

4.2.3.1 Método de Preparação das Membranas Cerâmicas Revestidas com Prata e Cobre

A Figura 10 apresenta o processo utilizado na impregnação das nanopartículas de prata e cobre no interior das membranas cerâmicas comerciais.

As nanopartículas de prata e cobre foram impregnadas nas membranas cerâmicas M1 e M2 pelo método de *dip-coating*. Para tal, as dispersões coloidais de prata e cobre foram adicionadas no interior das membranas cerâmicas, as quais se encontravam fechadas de um dos lados. Para evitar a oxidação das nanopartículas devido ao contato com o ar atmosférico, durante o processo de *dip-coating* o outro lado do tubo cerâmico permaneceu fechado.

O processo de impregnação durou 2 h e, ao final desse período foi removida o excesso de solução contida no interior das membranas e realizada a secagem em estufa por 40 min à temperatura de aproximadamente 70°C. O objetivo da secagem foi promover a aderência do PVA contendo as nanopartículas metálicas no interior das membranas cerâmicas. Esse processo de impregnação foi realizado por mais duas vezes, totalizando um tempo de 8 h de impregnação. Por fim, as membranas cerâmicas revestidas com prata e cobre foram tratadas termicamente a 600°C durante 4 h para a remoção do PVA.

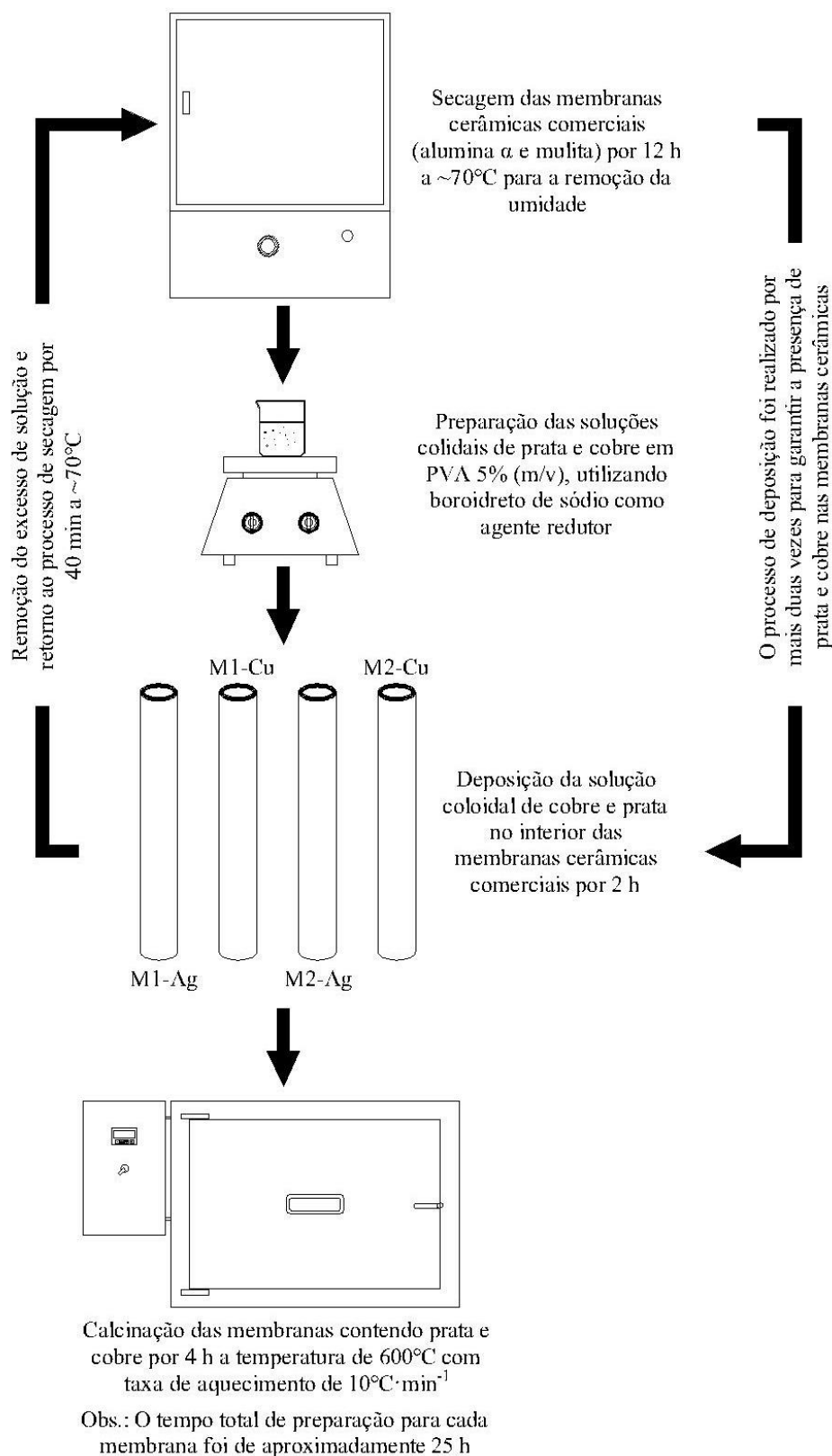


Figura 10. Fluxograma dos procedimentos para a obtenção das membranas cerâmicas impregnadas com prata e cobre. Onde: M1-Ag é a membrana de alumina contendo prata, M1-Cu é membrana de alumina contendo cobre, M2-Ag é a membrana de mulita contendo prata e M2-Cu é membrana de mulita contendo cobre.

4.2.3.2 Caracterização das Membranas Cerâmicas Revestidas com Prata e Cobre

A presença de prata e cobre na superfície interna das membranas cerâmicas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-EC) da marca TESCAN modelo MIRA3 acoplado a um detector EDE, no LCMIC da UCS. Neste mesmo equipamento foi verificada a presença de prata e cobre por espectroscopia de dispersão de energia. As membranas foram fraturadas e metalizadas por pulverização catódica com uma fina camada de ouro.

Para verificar a concentração aproximada de prata metálica presente nas membranas cerâmicas foi usado um espectrômetro de absorção atômica (AANALYST 200), (LAPAM/UCS). Para realizar a análise, as amostras do material cerâmico contendo prata e cobre foram maceradas em um gral/pistilo.

A quantidade de prata e cobre presentes em meio líquido foi analisada em um equipamento de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Conforme a metodologia de Lv et al. (2009), as amostras das membranas cerâmicas contendo prata e cobre foram adicionadas, separadamente, em 50 mL de água ultrapura e, em seguida, foi realizada a ultrassonificação por 15 min. A Tabela 8 mostra a massa de material utilizada para essa análise.

Tabela 8. Quantidades, em massa de material das membranas contendo prata e cobre, utilizadas na determinação de prata e cobre liberados em meio líquido após processo de ultrassonificação.

Amostra de material	Massa (g)
M1-Ag	3,14
M1-Cu	1,93
M2-Ag	2,38
M2-Cu	1,96

4.2.4 Análise Microbiológica das Membranas Cerâmicas

Neste subcapítulo serão apresentados os procedimentos utilizados nas análises microbiológicas desse trabalho. Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Enzimas e Biomassas (LENB) da UCS.

4.2.4.1 Testes de microfiltração

O sistema de microfiltração utilizado nos experimentos com a *E. coli* é o mesmo utilizado conforme subcapítulo 4.2.1.4 (Figura 8).

Os experimentos foram realizados com as membranas cerâmicas impregnadas e não impregnadas com prata e cobre, em uma capela de exaustão com fluxo laminar (Figura 11) esterilizada com radiação ultravioleta por 15 min para evitar possíveis contaminações externas.

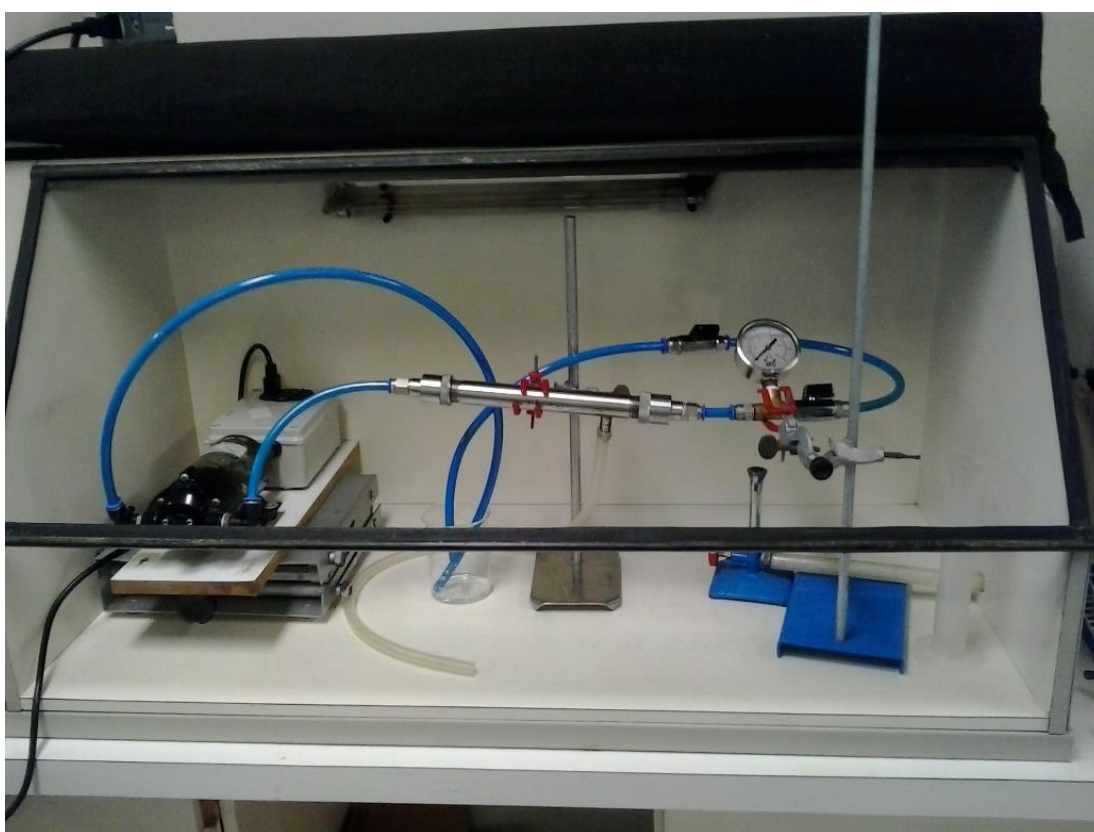


Figura 11. Fotografia do sistema de microfiltração e da capela de exaustão utilizada nos experimentos com o microrganismo *Escherichia coli*.

Inicialmente, foi realizada a limpeza do sistema de microfiltração com água sanitária a 3% (v/v) por 1 h. Em seguida, foi circulada, no sistema, água destilada autoclavada durante 1 h com o intuito de remover o residual de água sanitária presente. E, por fim, foi trocada a água destilada autoclavada e refeito o processo de remoção de água sanitária residual por mais 1 h. Esse processo de limpeza foi utilizado para todos testes envolvendo a *E. coli* antes e após o processo de microfiltração.

Os testes referentes ao microrganismo (*E. coli*) foram realizados por 1 h a pressões transmembranas de 50, 100, 150 e 200 kPa. Durante os testes de microfiltração foram coletadas amostras da alimentação e do permeado a cada 20 min para realizar os testes de plaqueamento e contagem de células.

4.2.4.2 Preparação do Meio Líquido de Crescimento

O preparo do meio líquido de crescimento consistiu na dissolução de 1,6 g de caldo nutriente em 200 mL de água destilada sob agitação magnética. Em seguida, a solução foi distribuída em 4 frascos Duran 50 mL (em cada um). Após, os frascos foram autoclavados por 15 min a 121°C. Cada um destes frascos recebeu 1 mL da solução inicial enriquecida contendo a *E. coli* e assim se deu o crescimento da mesma em estufa por 24 horas a temperatura de 35°C. Cabe salientar que cada frasco desses representa um teste com uma pressão diferente das utilizadas neste trabalho. E, para preparar a solução a ser utilizada no processo de microfiltração foi adicionado 10 mL da solução contendo a *E. coli* do frasco Duran em 1 L de água destilada autoclavada. Este procedimento repetiu-se para cada pressão transmembrana utilizada neste trabalho.

4.2.4.3 Preparação do Meio de Diluição

O meio de diluição consiste de uma solução salina que favorece um meio estável para o armazenamento da bactéria *E. coli*. Este meio não deve ser hipotônico devido ao fenômeno de turgescência, o qual ocasionará a morte bacteriana (LIGHTFOOT e MAIER, 2003).

A solução salina de diluição foi preparada, na concentração de 9 g·L⁻¹, sob agitação magnética. A seguir, 9 mL dessa solução foi pipetada e distribuída em frascos âmbar. Após, estes frascos foram esterilizados. O procedimento de diluição pode ser visualizado na Figura 12.

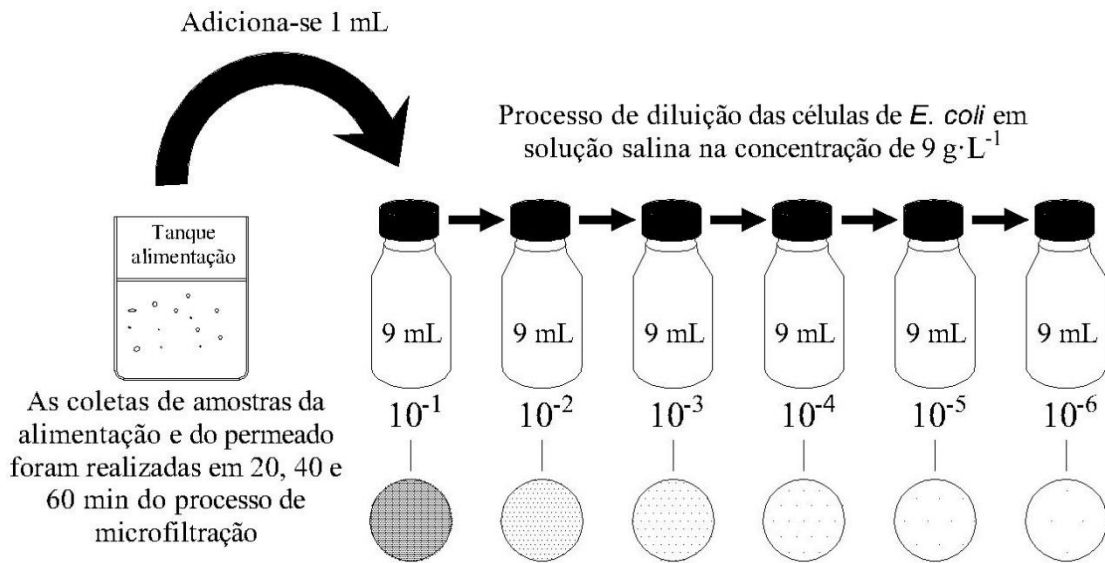


Figura 12. Processo de diluição e plaqueamento utilizado para a contagem da bactéria *Escherichia coli*.

Este procedimento foi realizado para as diferentes pressões transmembranas em estudo, sendo que para cada pressão foram necessários 36 frascos âmbar de solução salina, portanto, totalizando 144 frascos âmbar contendo essa solução salina.

4.2.4.4 Preparação do Meio Sólido em Placas de Petri

O preparo do meio sólido consistiu na diluição de 3,2 g de caldo nutriente e 8 g de ágar nutriente em 400 mL de água destilada sob agitação magnética. Após, essa solução foi autoclavada a 121°C por 15 min. Em seguida, a solução foi distribuída em placas de Petri, as quais foram previamente esterilizadas. Essas placas contendo o meio sólido foram utilizadas na contagem de unidades formadoras de colônias nos experimentos de microfiltração.

4.2.4.5 Teste de Zona de Inibição

Para realizar os testes de zona de inibição, o meio sólido, preparado conforme o subcapítulo 4.2.4.4, foi vertido em placas de Petri esterilizadas. Como no subcapítulo 4.2.4.2, 1 mL de solução de *E. coli* enriquecida foi adicionada em 50 mL de solução de caldo nutriente, a qual foi incubada por 24 h a 35°C . Posteriormente, 100 μL da solução contendo a *E. coli* incubada foi adicionada em 10 mL de água destilada, a qual foi utilizada nos testes de zona de inibição. A Figura 13 apresenta de forma simplificada este processo.

Para cada placa de Petri foi adicionado 100 μL de solução contendo a *E. coli*
Os experimentos foram realizados em triplicatas

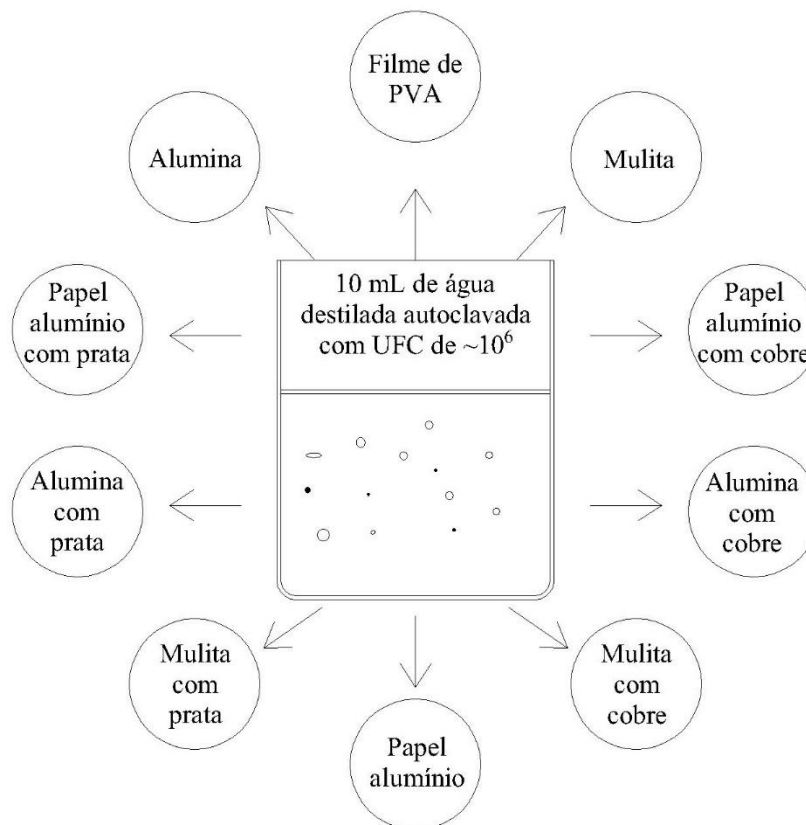


Figura 13. Distribuição de solução de *Escherichia coli* sobre meio sólido para as membranas cerâmicas com e sem prata e cobre.

Após, 100 μL de água destilada autoclavada contendo as células de *E. coli* ($\sim 10^6$ UFC $\cdot\text{mL}^{-1}$) foram adicionadas sobre as placas e espalhadas uniformemente. Em seguida, as amostras das membranas M1, M2, M1-Ag, M1-Cu, M2-Ag e M2-Cu foram colocadas sobre o gel de ágar solidificado, bem como os filmes de PVA e papel alumínio puros. O filme de PVA e alumínio foram testados como controle.

O papel de alumínio foi utilizado somente como superfície para impregnar as dispersões de PVA contendo as nanopartículas metálicas. Esse método foi utilizado uma vez que o PVA tende a dissolver-se na presença de umidade e na elevação de temperatura, dificultando a visualização nas placas. Por fim, as placas foram incubadas a 35 $^{\circ}\text{C}$ durante 24h para posterior análise da zona bacteriana inibida.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Membranas Cerâmicas Comerciais

5.1.1 Avaliação Morfológica e Composição Química das Membranas Cerâmicas

A Figura 14 apresenta as imagens obtidas por MEV-EC das membranas cerâmicas comerciais M1, Figura 14 (a) e (b), e M2, Figura 14 (c) e (d).

A estrutura morfológica apresentada pela membrana cerâmica M1 é caracterizada por aglomerados de partículas com formas irregulares. A membrana M1 apresentou uma estrutura porosa com poros interligados e dispersos de modo uniforme, sem falhas ou trincas evidentes. Pode considerar que a porosidade da superfície exterior é maior do que da superfície interna, Figura 14 (a), o que indica um comportamento diferente no processo de formação das superfícies (ZHU et al., 2015). Além disso, alguns macrovazios podem ser observados na superfície da membrana (círculos vermelhos).

A membrana cerâmica M2, ao contrário da M1, apresentou aglomerados de grãos bastante irregulares e heterogêneos, Figura 14 (c). É possível observar microvazios (círculo vermelho) na superfície do material e, como principal característica, depressões ao longo de sua estrutura, o que pode influenciar em uma alta rugosidade do material (ZHAO et al., 2015). Como principal consequência disso, haverá maior deposição de solutos sobre a superfície do material e, conseqüentemente, uma diminuição significativa no fluxo de permeado. Outra característica importante é seu aspecto denso (círculo amarelo), em sua superfície, característica que está relacionada à sinterização do material (ZHU et al., 2015).

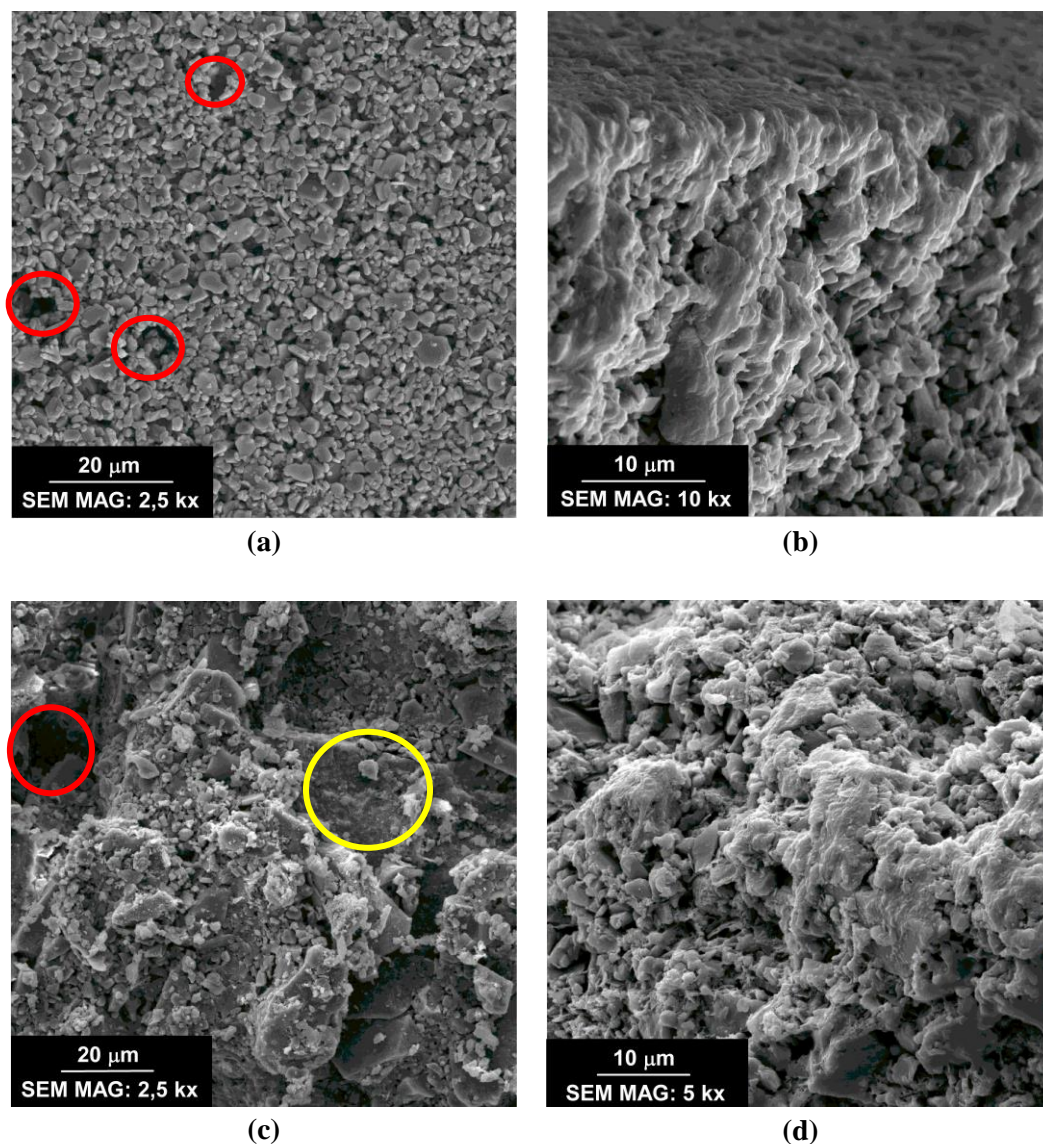


Figura 14. Imagens das membranas cerâmicas comerciais obtidas por MEV. (a) superfície interna e (b) seção transversal interna da membrana cerâmica M1, e (c) superfície interna e (d) seção transversal interna da membrana cerâmica M2.

A Figura 15 apresenta o histograma de distribuição de tamanho de partículas das membranas M1 e M2. As partículas apresentaram um tamanho médio aproximado de 2,74 μm para a M1 e 3,17 μm para a M2, Figura 15 (a) e (b), respectivamente. Este comportamento, apresentado pelos materiais, evidencia uma estrutura morfológica distinta entre as membranas em estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

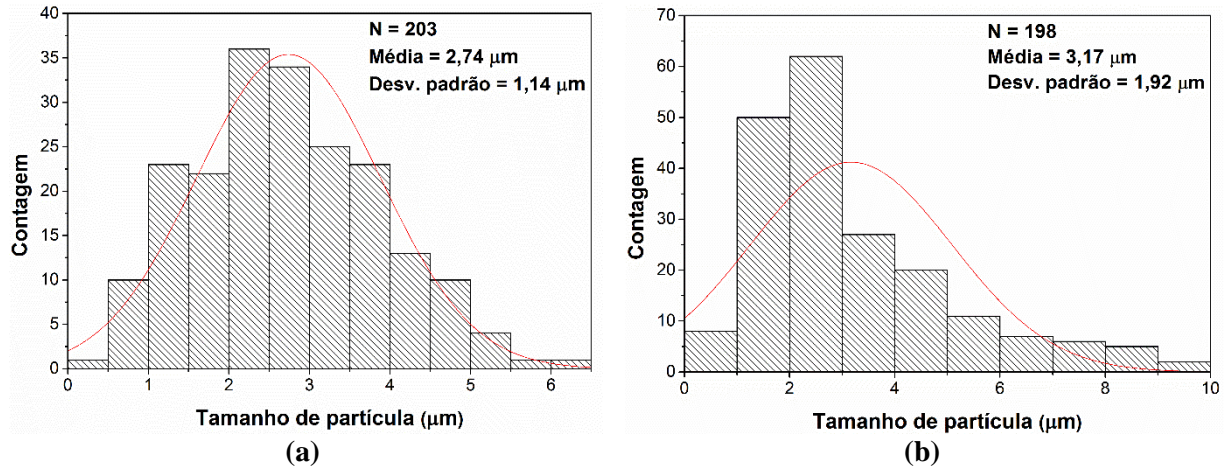


Figura 15. Histograma de distribuição de tamanho de partículas das membranas cerâmicas em estudo, sendo (a) M1 e (b) M2.

A Figura 16 ilustra o resultado da composição química obtida por EDE das membranas cerâmicas M1 e M2. Podem-se observar para M1 picos relacionados ao alumínio, oxigênio, magnésio, silício e zircônio. A membrana M2 apresentou picos referentes ao alumínio, silício e oxigênio, demonstrando que o material é composto por alumina e óxido de silício. De acordo com o fabricante, a M2 é composta de alumina (Al_2O_3) (65%) e de sílica (SiO_2) (35%). A presença de ouro e carbono diz respeito ao preparo das amostras.

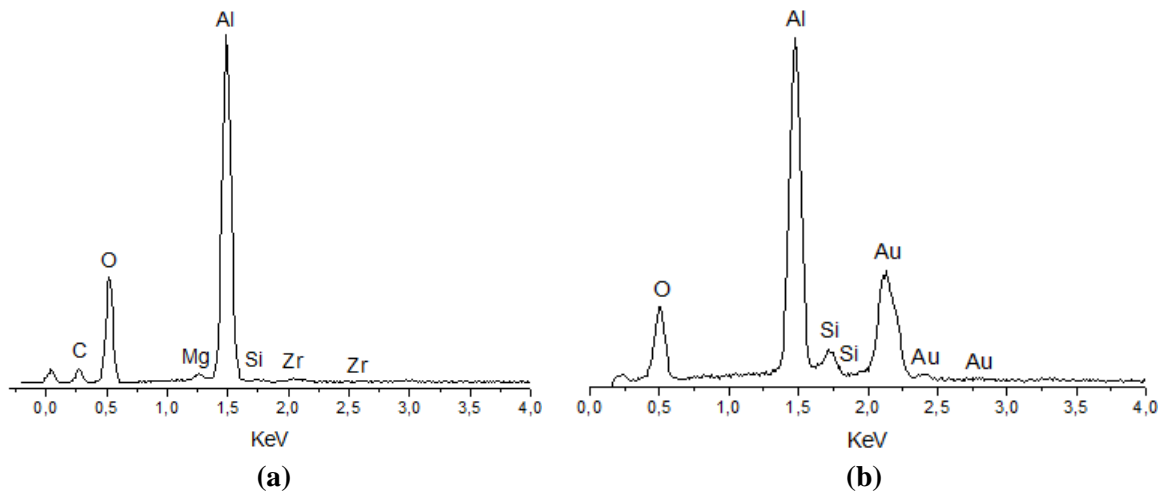
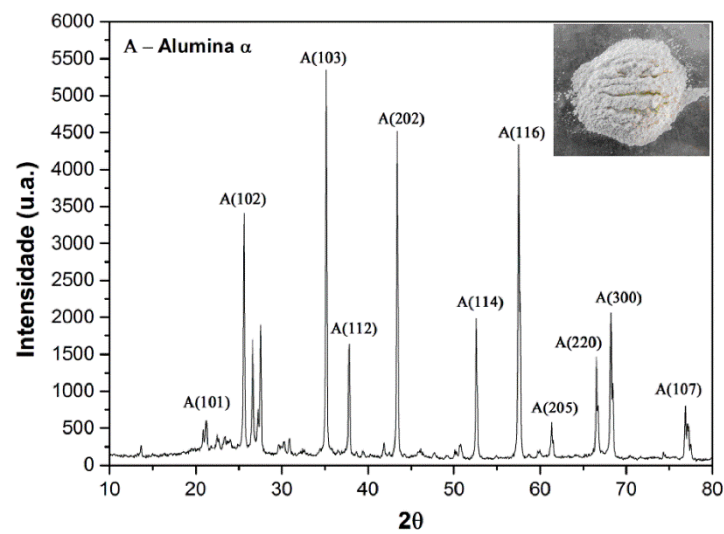


Figura 16. Espectroscopia de dispersão de energia (EDE) das membranas cerâmicas comerciais de (a) M1 e (b) M2.

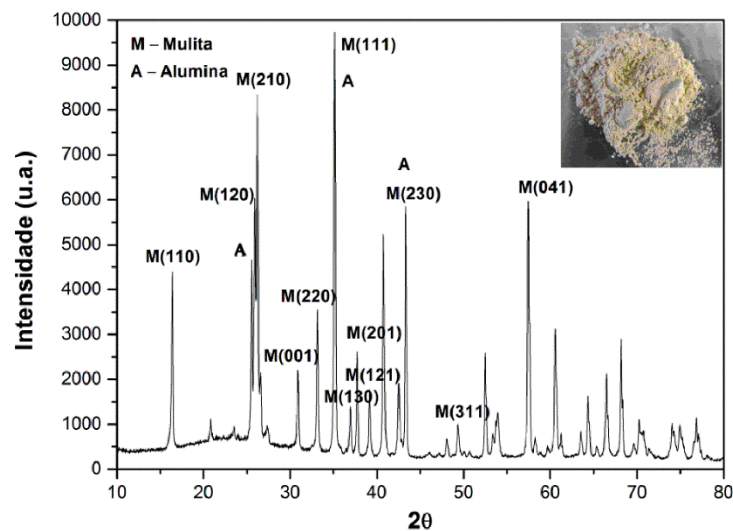
5.1.2 Difração de Raios X das Membranas Cerâmicas Comerciais

A composição mineralógica das membranas cerâmicas foi avaliada por DRX (Figura 17). A Figura 17 apresenta as imagens dos pós das amostras das membranas M1 e M2 utilizadas na determinação das fases cristalinas por DRX.

A membrana M1 apresenta um sistema cristalino hexagonal alumina α com picos característicos de $2\theta = 25,6; 35,15; 37,8; 43,35^\circ$ (Figura 17 (a)), de acordo com a carta cristalográfica ICSD n°. 23660.



(a)



(b)

Figura 17. Imagens dos pós e dos difratogramas obtidos por DRX das membranas cerâmicas comerciais de M1 (a) e M2 (b).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A M2 apresenta uma estrutura ortorrômbica com alta cristalinidade com picos característicos de $2\theta = 16,4; 26,2; 35,6$ e $43,3^\circ$ (Figura 17 (b)). O resultado de DRX obtido para esta amostra foi comparado à carta cristalográfica ICSD n°. 23726.

5.1.3 Tamanho e Distribuição de Poro

A distribuição de tamanho de poro para as membranas cerâmicas em estudo podem ser visualizadas na Figura 18. As Figuras 18 (a) e (c) apresentam a plotagem da derivada das curvas cumulativas, $dV/d(\log d)$, em função do diâmetro de poros das membranas cerâmicas comerciais de M1 e M2.

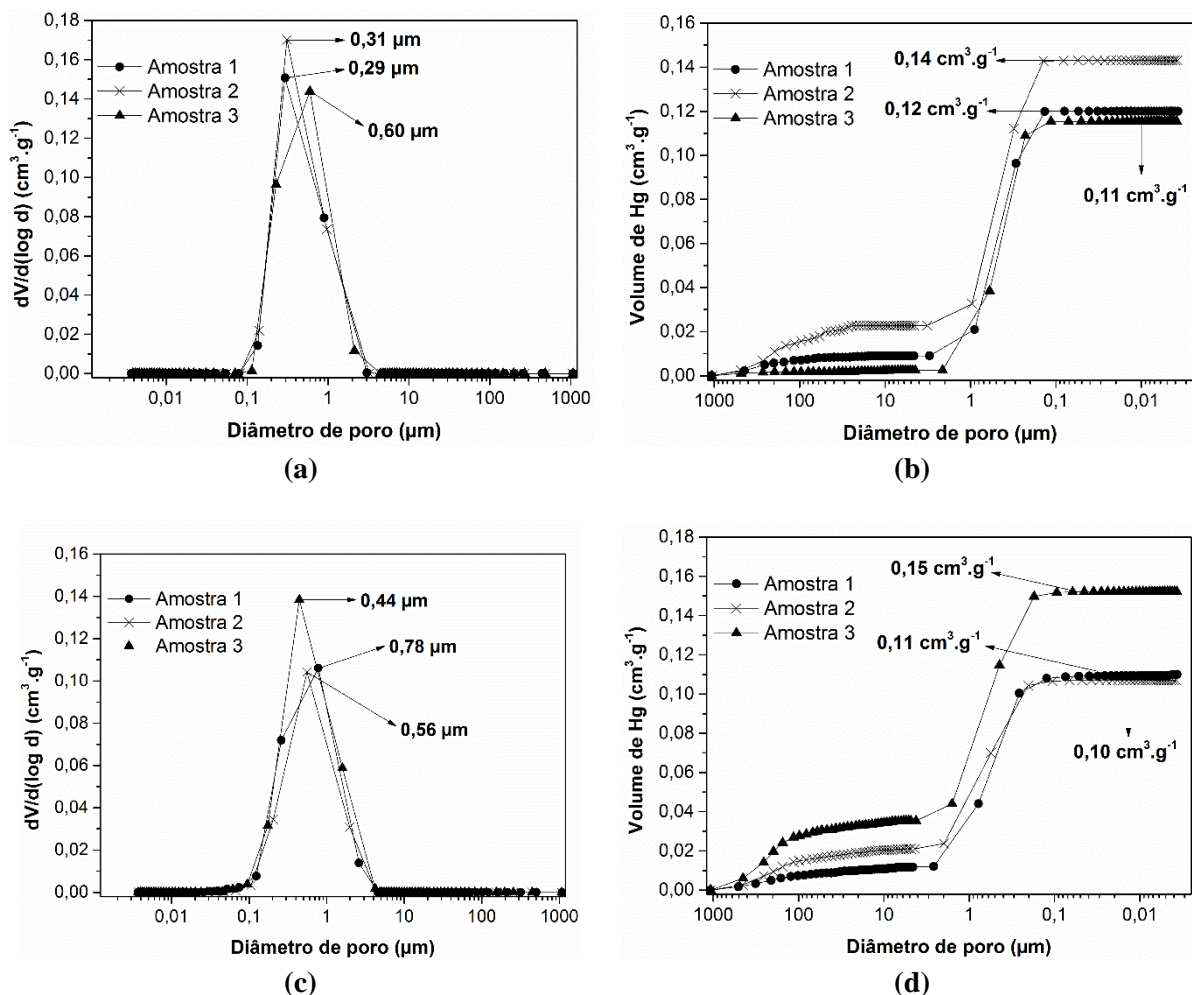


Figura 18. Perfis de distribuição de poros e intrusão de mercúrio obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio para as membranas cerâmicas M1 (a) e (b) e M2 (c) e (d).

O perfil da derivada das curvas cumulativas, função $dV/(\log d)$ versus a pressão ou diâmetro, é frequentemente utilizado na determinação do diâmetro ou pressão em que ocorre a penetração do volume máximo de mercúrio (intrusão), na caracterização de materiais porosos (60 Å a 360 μm) (LOWELL e SHIELDS, 1991 e MATA, 1998).

No perfil de distribuição de poros para a membrana cerâmica M1 pode ser visualizada a presença de poros com diâmetros predominantes na faixa de 0,1 a 3 μm , representados pelo pico máximo médio de 0,40 μm . Por outro lado, no perfil de distribuição de poros para a membrana cerâmica M2 pode ser visualizada a presença de poros com diâmetros variando de 0,03 a 5 μm , com pico máximo médio de 0,60 μm . De acordo com Gregg e Sing (1982), as membranas cerâmicas em estudo apresentam macroporos e mesoporos, uma vez que aproximadamente 50% da distribuição de poros estão entre 20 e 500 nm e os outros 50% está acima de 500 nm.

O perfil de intrusão de mercúrio em função do tamanho de poro para a M1 e M2, Figura 18 (b) e (d), mostra que inicialmente ocorreu um aumento no volume de mercúrio intrudado e, em seguida uma região de volume constante de intrusão. O volume médio de mercúrio intrudado para ambas as membranas cerâmicas comerciais foi de 0,12 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Segundo Lowell e Shields (1991), este volume, que inicialmente foi rapidamente preenchido no material em pressões baixas, refere-se à penetração de mercúrio em espaços interparticulares. Com o aumento da pressão ocorre o aumento da penetração do mercúrio no interior do material, em cavidades mais estreitas entre as partículas. Dependendo do tamanho, distribuição de tamanho, forma e geometria de empacotamento das partículas, poderá existir espaços interparticulares de várias dimensões e formas que, progressivamente irão preencher-se à medida que a pressão é aumentada (MATA, 1998).

A área superficial específica cumulativa para a M1 e M2 foi de 1 e 0,94 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Estes valores são considerados relativamente baixos quando comparados à área superficial específica de outros materiais inorgânicos encontrados na literatura, como catalisadores (Lowell e Shields, 1991). Os baixos valores de área superficial específica das membranas cerâmicas comerciais se devem a predominância de macro e mesoporos, uma vez que, microporos são responsáveis pela alta área superficial apresentada por esses materiais (MATA, 1998).

Outra característica importante avaliada para as membranas foi a sua porosidade, expressa pela distribuição de tamanho de poros e o número efetivo de poros na sua superfície. Estes poros são espaços vazios presentes no material da membrana, podendo ser abertos ou fechados, circulares ou não, e formar uma rede contínua ou interligada (GREGG e SING,

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1982). As membranas cerâmicas em estudo apresentaram porosidade em torno de 34,37 e 30,17%, para a membrana M1 e M2, respectivamente.

A Tabela 9 apresenta um resumo do resultado das principais características apresentadas pelas membranas cerâmicas em estudo.

Tabela 9. Principais características apresentadas pelas membranas cerâmicas comerciais M1 e M2 nos testes de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Membrana	Diâmetro de poro (µm)	Volume de poro (µm)	Área superficial (cm ³ ·g ⁻¹)	Porosidade (%)	
				PIM ⁽¹⁾	ARQ ⁽²⁾
M1	0,40 ± 0,17	0,12 ± 0,02	1 ± 0,07	35,11 ± 5,56	33,64 ± 2,51
M2	0,60 ± 0,17	0,12 ± 0,02	0,94 ± 0,42	29,42 ± 6,96	30,92 ± 4,96

(1) Método de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (Mata, 1998).

(2) Método de Arquimedes adaptado por Kumar et al. (2015).

5.1.4 Permeabilidade e Retenção de Proteínas

A Figura 19 apresenta os resultados de fluxo de permeado com água destilada em função das diferentes pressões transmembranas aplicadas às membranas cerâmicas comerciais estudadas. Pode-se observar na Figura 19 (a) uma diferença significativa entre os fluxos de permeado obtidos para as membranas M1 e M2.

A membrana M1 apresentou fluxos de permeado mais constantes e com poucas variações comparados a M2. Ao aplicar a pressão de 200 kPa o fluxo de permeado médio das membranas em estudo ficou em 60 e 298 L·m⁻²·h⁻¹ para M1 e M2, respectivamente. Na pressão transmembrana de 50 kPa a membrana M1 apresentou um fluxo médio de 18 L·m⁻²·h⁻¹ e a M2 apresentou um fluxo médio de 49 L·m⁻²·h⁻¹.

No trabalho de Haneda (2010), foi utilizado membranas cerâmicas comerciais de alumina α com tamanho de poro médio de 1,2 µm. Neste trabalho, foi obtido como resultado de fluxo de permeado um valor de 25 L·m⁻²·h⁻¹. Esse resultado foi obtido a uma pressão constante de 100 kPa e número de Reynolds de 3600. Foi verificado que o aumento da pressão não alterou o resultado do fluxo de permeado que se manteve constante ao longo do tempo.

Neste trabalho foram obtidos valores de fluxo de permeado de 32 e 103 L·m⁻²·h⁻¹, para a M1 e M2 respectivamente, a uma pressão de 100 kPa e número de Reynolds de 2.630.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

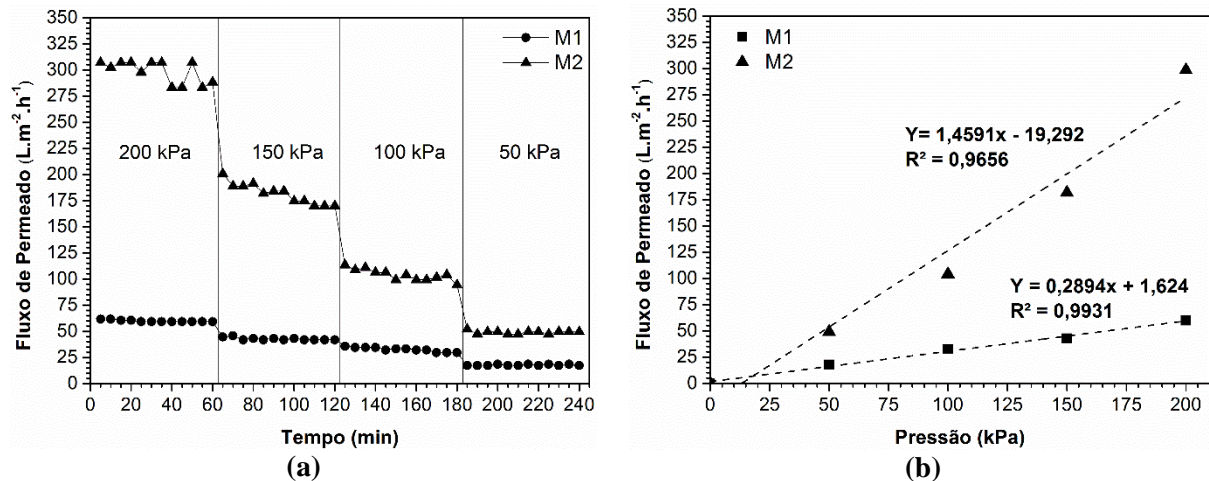


Figura 19. Comportamento do fluxo de permeado com água destilada, em função das diferentes pressões transmembranas aplicadas, das membranas cerâmicas comerciais de M1 e M2. (a) perfil do fluxo de permeado ao longo dos testes e (b) permeabilidade hidráulica apresentada pelas membranas.

Para as membranas estudadas os valores de fluxo aumentaram linearmente com a pressão transmembrana aplicada (Figura 19 (b)), indicando que as membranas se mantiveram estáveis quando aplicadas ao processo de permeação. Os valores de fluxo de permeado médio e permeabilidade hidráulica são mostrados na Tabela 10. A membrana M2 demonstrou dados de fluxos de permeado e uma permeabilidade hidráulica superior aos apresentados pela membrana M1.

Tabela 10. Propriedades de transporte apresentadas pelas membranas cerâmicas comerciais M1 e M2.

Membrana	Fluxo de permeado médio (L·m ⁻² ·h ⁻¹)*	Permeabilidade hidráulica (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Resistência da Membrana (m ⁻¹) x 10 ¹³
M1	32,58	28,94	1,24
M2	103,94	145,91	0,25

*Fluxo de permeado médio a uma pressão transmembrana de 1 bar.

A Figura 20 apresenta os resultados de fluxo de permeado na microfiltração com as soluções proteicas e a retenção de proteínas para as membranas cerâmicas M1 e M2. Pode-se verificar uma diminuição do fluxo de permeado para a membrana M2 em comparação a M1. Isso se deve, provavelmente, a morfologia apresentada pela membrana M2, a qual propicia a formação de uma camada de proteína (camada de polarização) sobre a superfície da membrana, causando uma perda significativa no fluxo de permeado (CHEN et al., 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 20 (b) e (d) ilustra o comportamento da rejeição de proteínas em uma ordem de massa molecular: $TR < ALBOVO < BSA$. De acordo com resultados, o aumento da massa molar do soluto implica em diminuição do fluxo de permeado e um aumento na rejeição do soluto. Foi observada uma rejeição de 94 e 71%, para M1 e M2, respectivamente, para a proteína BSA.

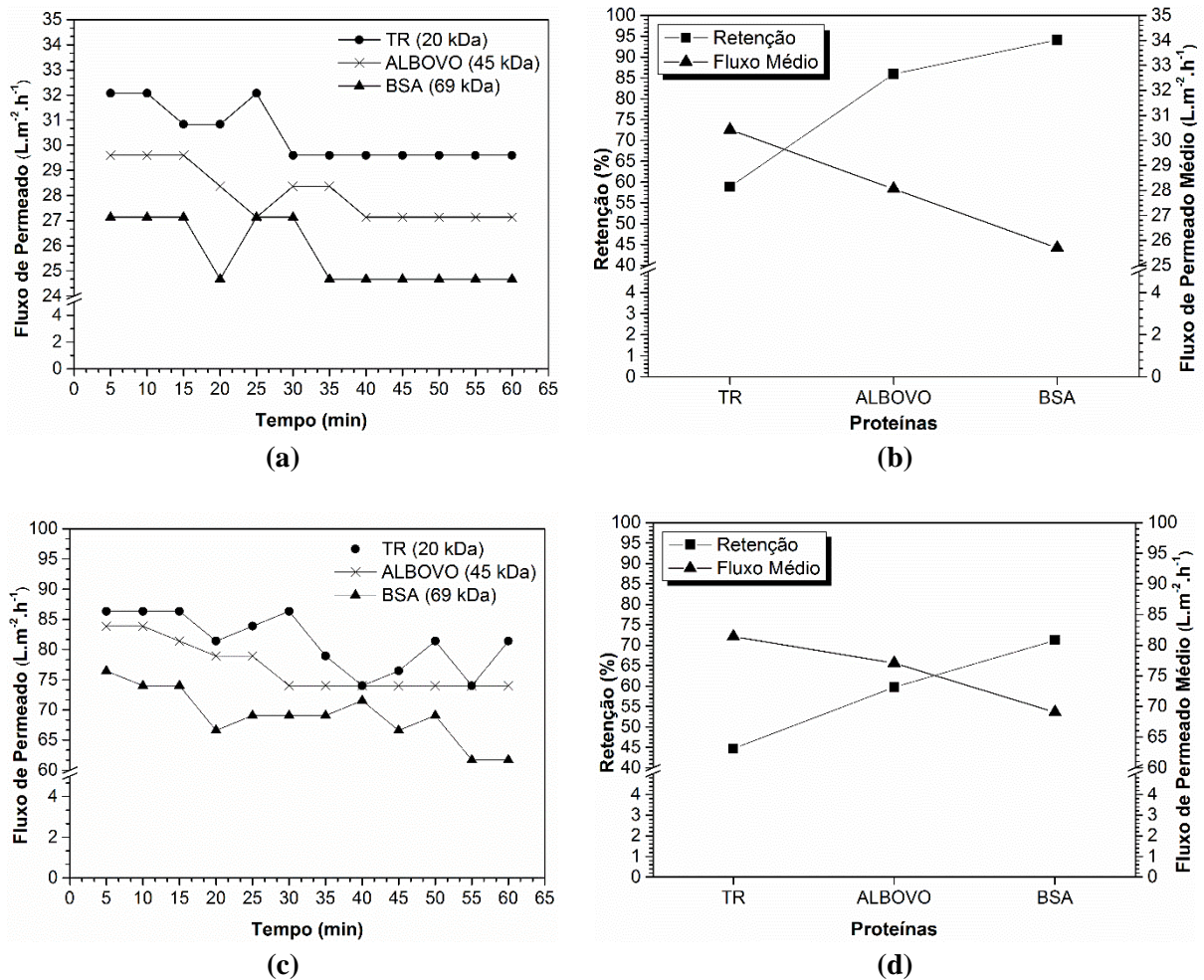


Figura 20. Comportamento do fluxo de permeado nos testes de microfiltração e retenção de proteínas, tripsina (TR), albumina de ovo (ALBOVO) e albumina sérica bovina (BSA). Onde, (a) e (b) são os testes para membrana comercial cerâmica M1 e (c) e (d) são os testes para a membrana comercial cerâmica M2.

Como pode ser visto na Figura 20 (a) e (c) as membranas apresentaram comportamentos distintos. Nos primeiros 30 minutos a membrana M1 apresentou uma variação no fluxo de permeado com as soluções proteicas. Esse resultado está relacionado a adaptação da membrana durante o processo de microfiltração, tendo como consequência valores constantes nos próximos 30 minutos de ensaio. Por outro lado, a membrana M2 não

apresentou a mesma característica. Essa variação do fluxo de permeado ao longo do experimento pode ser explicada pela sua morfologia, a qual pode proporcionar um aumento de soluto depositado em sua superfície composta de irregularidades.

5.2 Obtenção e Caracterização de Nanopartículas de Prata e Cobre

5.2.1 UV-Visível

A Figura 21 apresenta os resultados de absorvância no UV-Visível para as dispersões coloidais de prata e cobre, assim como as fotografias das mesmas.

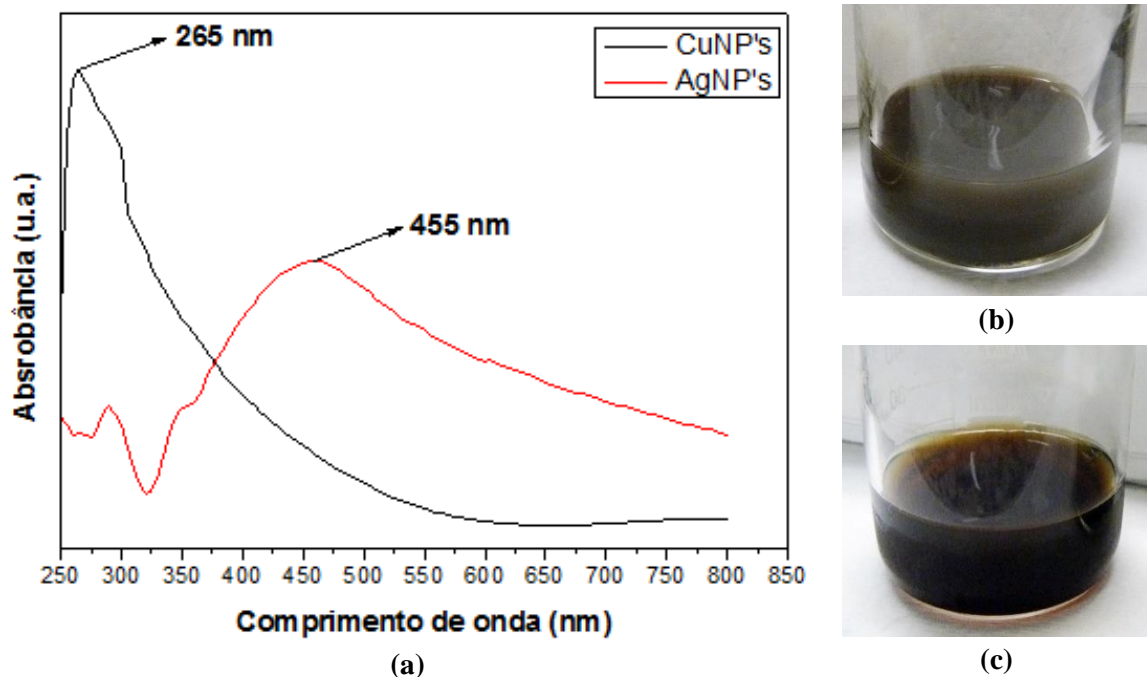


Figura 21. Espectro no UV-visível (a) e fotografias das dispersões coloidais de prata (b) e cobre (c).

As análises de espectrometria de absorção atômica resultaram em valores de prata e cobre presentes em solução de, 11,9 e 7,97 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Estes valores se encontram próximos aos valores teóricos, sendo estes iguais a 12,7 e 8,7 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, para a prata e cobre, respectivamente.

Pode ser observado na Figura 21 (a) uma banda de absorção para a prata em 455 nm. Singh et al. (2015) observaram um comportamento semelhante para as nanopartículas de prata. De acordo com estes autores, a banda apresentada pela dispersão coloidal de prata é devido à natureza anisotrópica destas partículas e ocorre, de acordo com DHAN et al. (2016),

entre 400 e 500 nm. Em diversos estudos na literatura pode ser observada a mesma banda próxima a esta região, o que corresponde à ressonância de plasma de superfície das nanopartículas de prata (QUANG et al., 2013; GURUNATHAN, 2015; DHAND et al., 2016).

De acordo com DHAN et al. (2016) e TIWARI et al. (2013) nanopartículas metálicas exibem um fenômeno óptico chamado ressonância de plasma de superfície incomum, devido à oscilação coletiva acumulada dos elétrons de condução na superfície do metal em fase com a radiação eletromagnética incidente. Esta propriedade depende do tipo de partícula, tamanho, forma e o ambiente químico (ALI, 2013 e TIWARI et al., 2013).

A dispersão coloidal de cobre apresentou, de acordo com a Figura 21 (a), uma banda de absorção em torno de 265 nm. No caso das nanopartículas de cobre, a ressonância de plasma depende da forma (prismas triangulares, partículas alongadas, cilindros e esferas) das nanopartículas. No entanto, a falta de homogeneidade no tamanho e forma das amostras e a ausência do controle sobre as distâncias inter-partículas resultou em ampliadas ressonâncias de plasma de superfície, o que sugere que as nanopartículas de cobre não se apresentam como um material plasma ideal comparado às nanopartículas de prata (TIWARI et al., 2013).

5.2.2 Difração de Raios X das Nanopartículas de Prata e Cobre

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos do DRX das nanopartículas de prata e cobre e as fotografias dos pós das mesmas.

Figura 22 (a) mostra os padrões de DRX das nanopartículas de prata analisadas a partir do pó de prata formado. O DRX para a amostra exibiu picos de difração localizados a $2\theta = 37,5^\circ; 43,7^\circ; 63,9^\circ; 76,9^\circ$ correspondente à fase cristalina da prata CFC. Este resultado comprova a existência de prata metálica. O resultado do padrão de DRX foi comparado à carta cristalográfica ICSD n°. 44387.

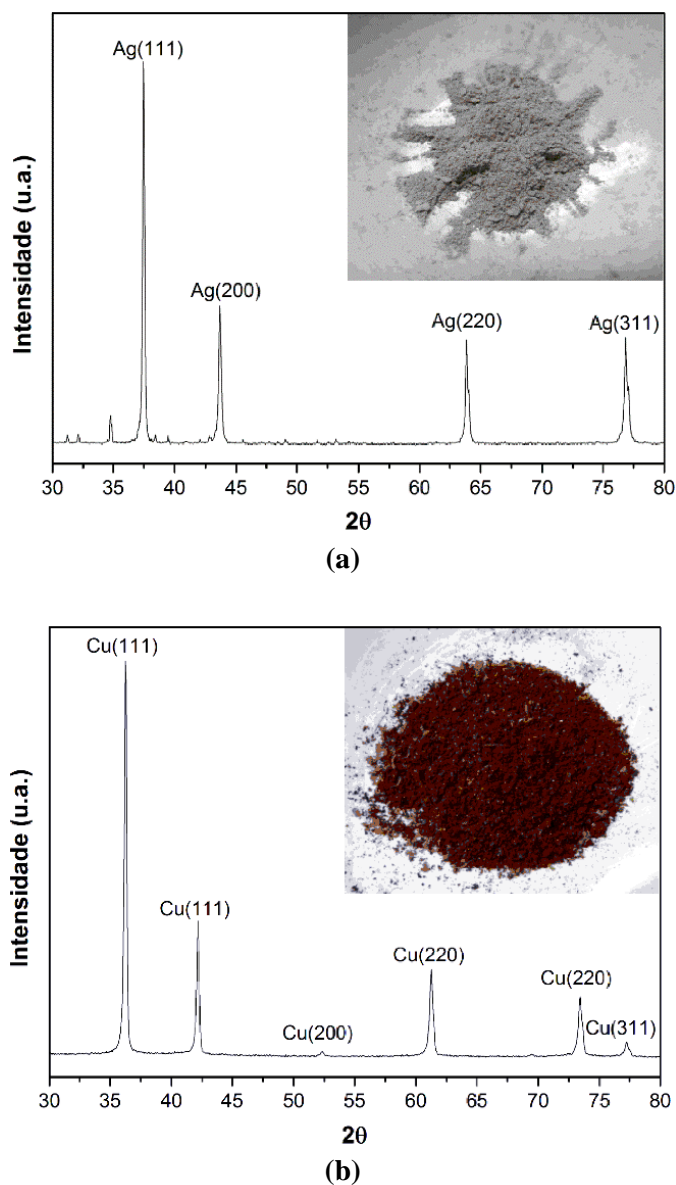


Figura 22. Imagens dos pós e difratogramas obtidos por DRX das nanopartículas de prata (a) e cobre (b).

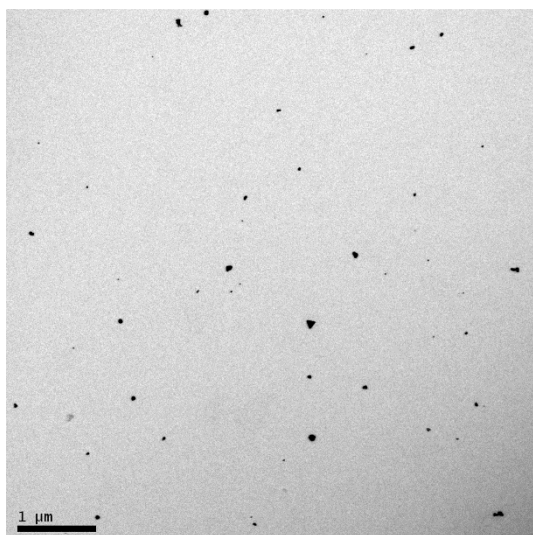
Os padrões de difração de raios X confirmam a formação de partículas de cobre a partir do método de redução química com boroidreto de sódio (Figura 22 (b)). Os picos foram observados a partir do pó de cobre formado. Os picos correspondem à fase cristalina do cobre CFC ($2\theta = 36,3^\circ; 42,2^\circ; 52,4^\circ; 61,2^\circ; 73,5^\circ; 77,2^\circ$; ICSD n° 43493).

5.2.3 MET e Distribuição de Tamanho de Nanopartículas

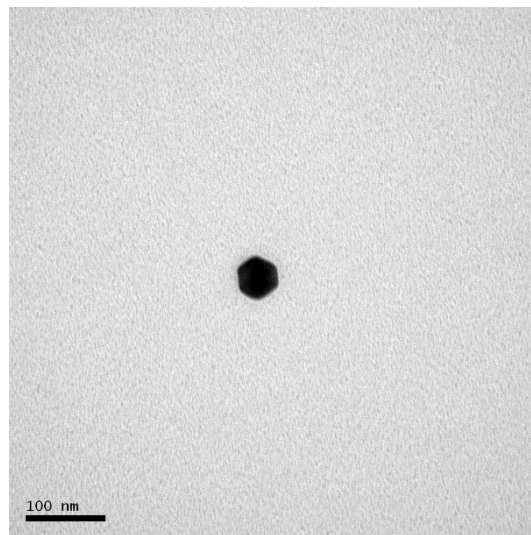
A Figura 23 apresenta as imagens obtidas por MET das nanopartículas de prata e cobre.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

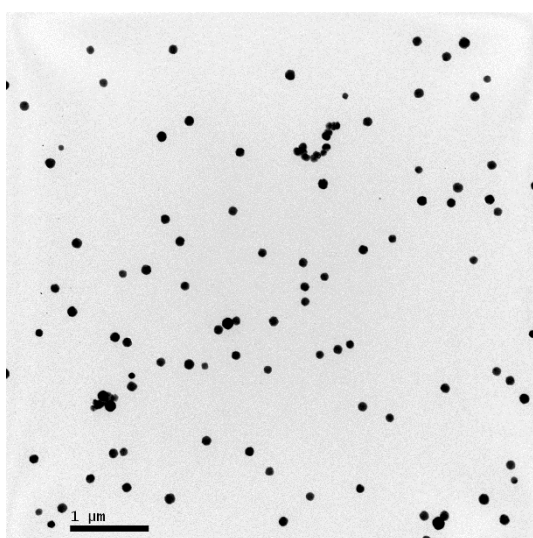
As microscopias eletrônicas de transmissão da dispersão coloidal de nanopartículas de prata apresentaram partículas com diâmetros menores do que 100 nm. Pode ser observado um formato irregular das nanopartículas, porém se apresentam dispersas em solução.



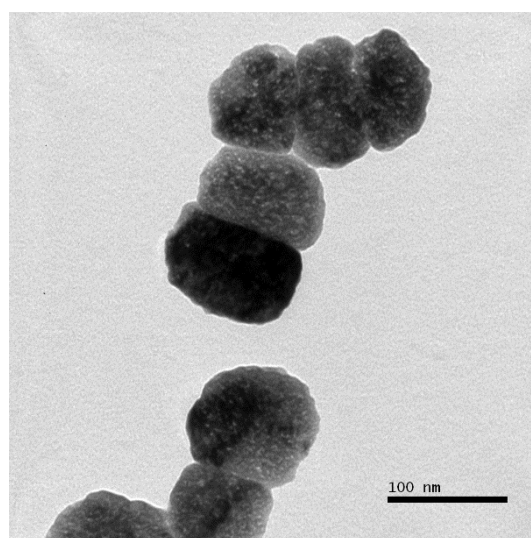
MET da dispersão coloidal de prata com magnificação de 20 k



MET da dispersão coloidal de prata com magnificação de 200 k



MET da dispersão coloidal de cobre com magnificação de 20 k



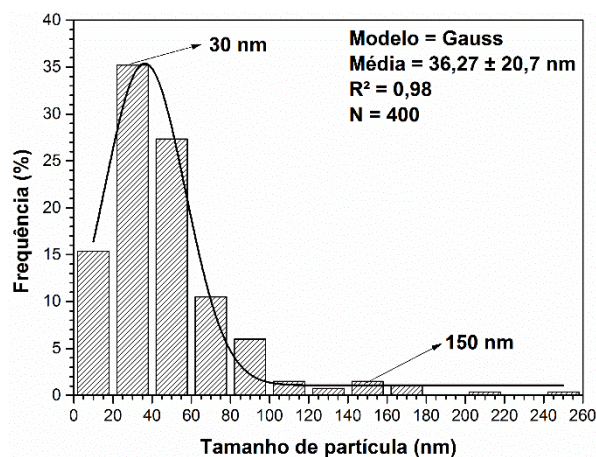
MET da dispersão coloidal de cobre com magnificação de 300 k

Figura 23. Imagens das nanopartículas de prata e cobre em solução de PVA 5% (m/v) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

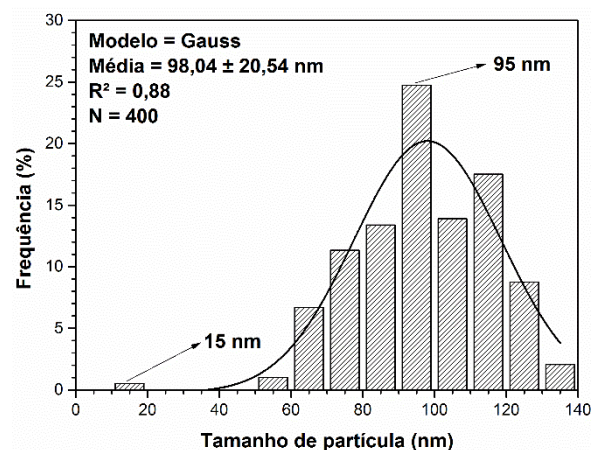
A MET da dispersão coloidal das nanopartículas de cobre apresentou um diâmetro médio de nanopartículas em torno de 100 nm com um formato esférico. Assim como para as de prata, as nanopartículas de cobre se apresentam dispersas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

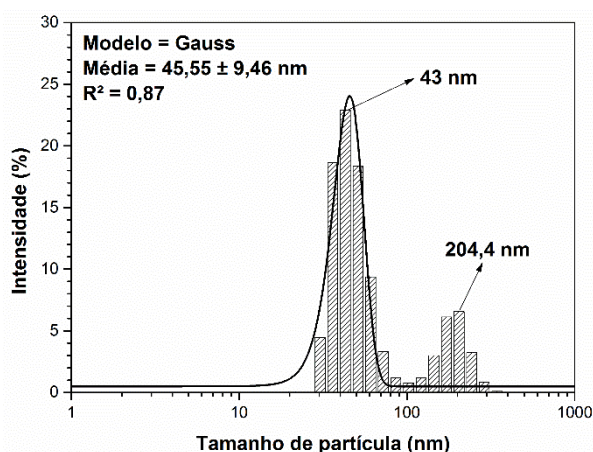
Na Figura 24, pode ser verificada o histograma de distribuição para as nanopartículas de prata e cobre. As nanopartículas de prata apresentaram tamanho médio de $36,27 \pm 20,7$ nm, enquanto que as nanopartículas de cobre apresentaram um tamanho de $95 \pm 20,54$ nm.



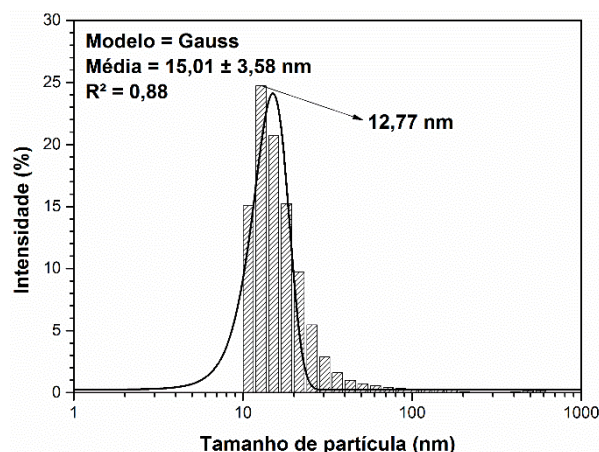
Tamanho das nanopartículas de prata obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, sendo N o número amostral



Tamanho das nanopartículas de cobre obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, sendo N o número amostral



Tamanho das nanopartículas de prata obtidas por espalhamento de luz dinâmico



Tamanho das nanopartículas de cobre obtidas por espalhamento de luz dinâmico

Figura 24. Resultados de tamanhos de partículas de prata e cobre, em solução de PVA 5% (m/v), determinados por microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de luz dinâmico.

O resultado das análises de distribuição de tamanho de nanopartículas obtidas por espalhamento de luz dinâmico resultaram em tamanho médio de $45,55 \pm 9,46$ nm para as nanopartículas de prata (Figura 24), com duas populações em 43 e 204,4 nm. Esses valores se apresentam próximos aos obtidos por MET. Por outro lado, as nanopartículas de cobre apresentaram tamanho médio de $15,01 \pm 3,58$ nm, com pico de intensidade máxima em 12,77 nm.

A diferença entre os valores apresentados pelos métodos utilizados na determinação do tamanho de partículas de prata e cobre pode ser atribuída ao tempo de análise. O método de espalhamento de luz proporciona resultados rápidos (minutos após a obtenção das dispersões coloidais de prata e cobre). Do contrário, os resultados por MET é necessário entorno de 48 horas entre preparo das amostras e obtenção das imagens. Atribuído a isso, as nanopartículas de cobre ao longo do tempo e em contato com ar atmosférico tende a se aglomerar e formar partículas maiores, o que influenciou na diferença dos resultados de tamanho de partículas entre os métodos utilizados (HAJIPOUR et al., 2012).

5.3 Caracterização das Membranas Cerâmicas Contendo Prata e Cobre

A Figura 25 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das membranas M1 e M2 impregnadas com prata. Pode ser verificada, nas regiões apontadas, que os materiais apresentam uma coloração branca, o que pode indicar a presença de prata na superfície das membranas. Entretanto, não foi possível determinar o tamanho das partículas. Uma hipótese é devido a pouca quantidade de prata presente no material analisado, o que dificulta a visualização e a identificação. Outra hipótese é que as partículas de prata ficaram dispersas e em tamanhos nanométricos, o que seria de difícil identificação pela análise utilizada. Todavia, como pode ser visto na Figura 27, nas análises de mapa de composição por EDE, as membranas M1 e M2 apresentaram em sua superfície interna prata impregnada, sendo que a M1 apresentou maiores quantidades (HANEDA, 2010).

A presença de cobre nas membranas M1 e M2 pode ser visualizado na Figura 26. Pode ser evidenciado que o cobre pode ter revestido o material analisado. A membrana M1 não apresentou boa dispersão de cobre sobre a superfície do material, Figura 26 (a). Por outro lado, como pode ser visto na Figura 28, a membrana M2 teve uma boa dispersão de partículas de cobre em sua superfície.

A presença de prata e cobre podem ser confirmados pelos resultados de espectrometria de absorção atômica, Tabela 11. Pode ser verificado que a membrana M1 teve valores superiores, em relação a M2, de prata e cobre depositados em sua estrutura microporosa. A quantidade de prata depositada nas membranas cerâmicas foi maior em relação a de cobre.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 11. Resultados da quantidade de prata e cobre presentes nas membranas cerâmicas comerciais. Determinados por espectrometria de absorção atômica.

Membrana	Quantidade de prata ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Quantidade de cobre ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
M1-Ag	2,057	-
M1-Cu	-	1,094
M2-Ag	1,259	-
M2-Cu	-	0,699

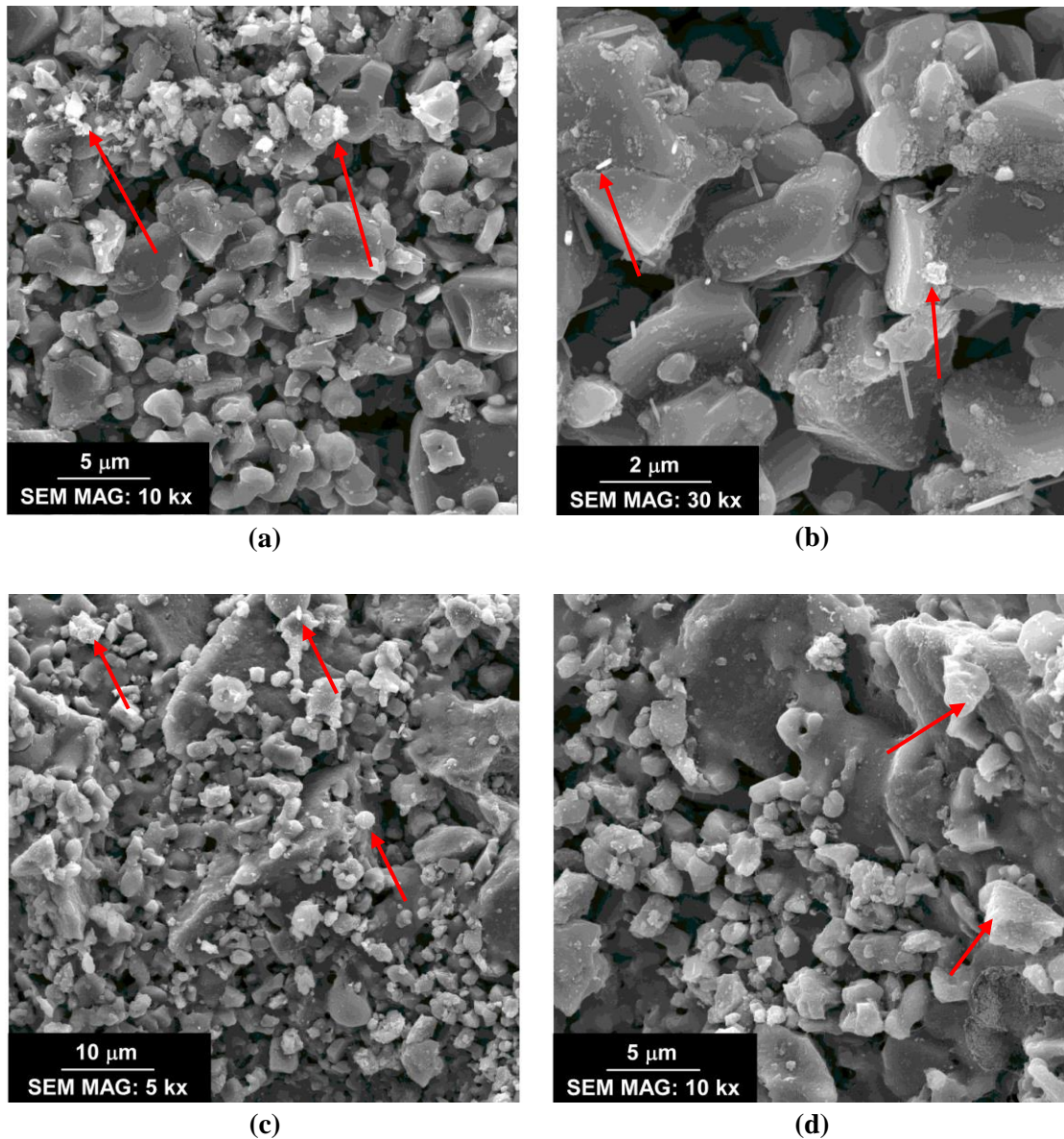


Figura 25. Imagens das membranas cerâmicas contendo prata obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) e (b) são as imagens da M1 com prata e (c) e (d) são as imagens da M2 com prata.

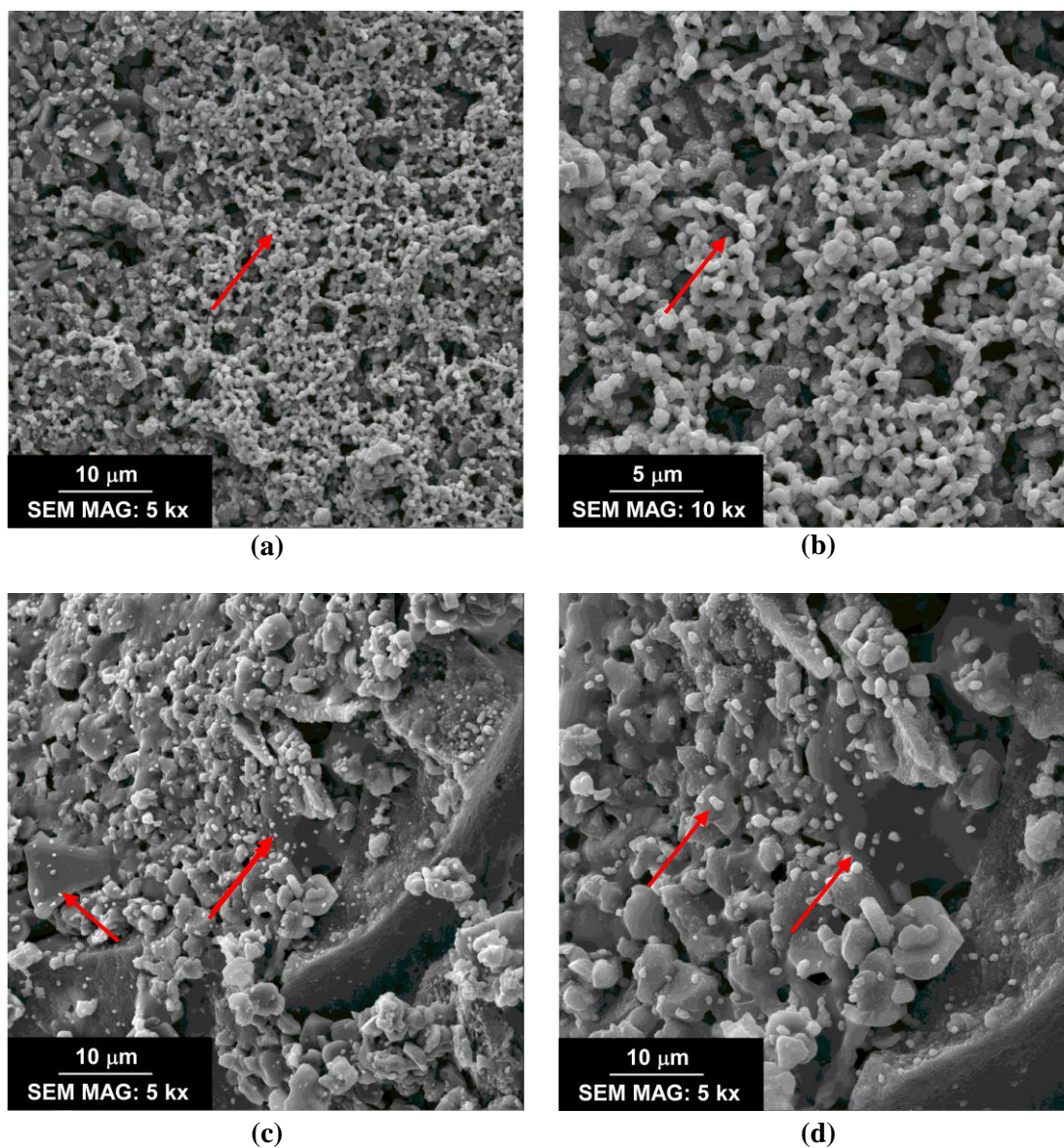


Figura 26. Imagens das membranas cerâmicas contendo prata obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) e (b) são as imagens da M1 com cobre e (c) e (d) são as imagens da M2 com cobre.

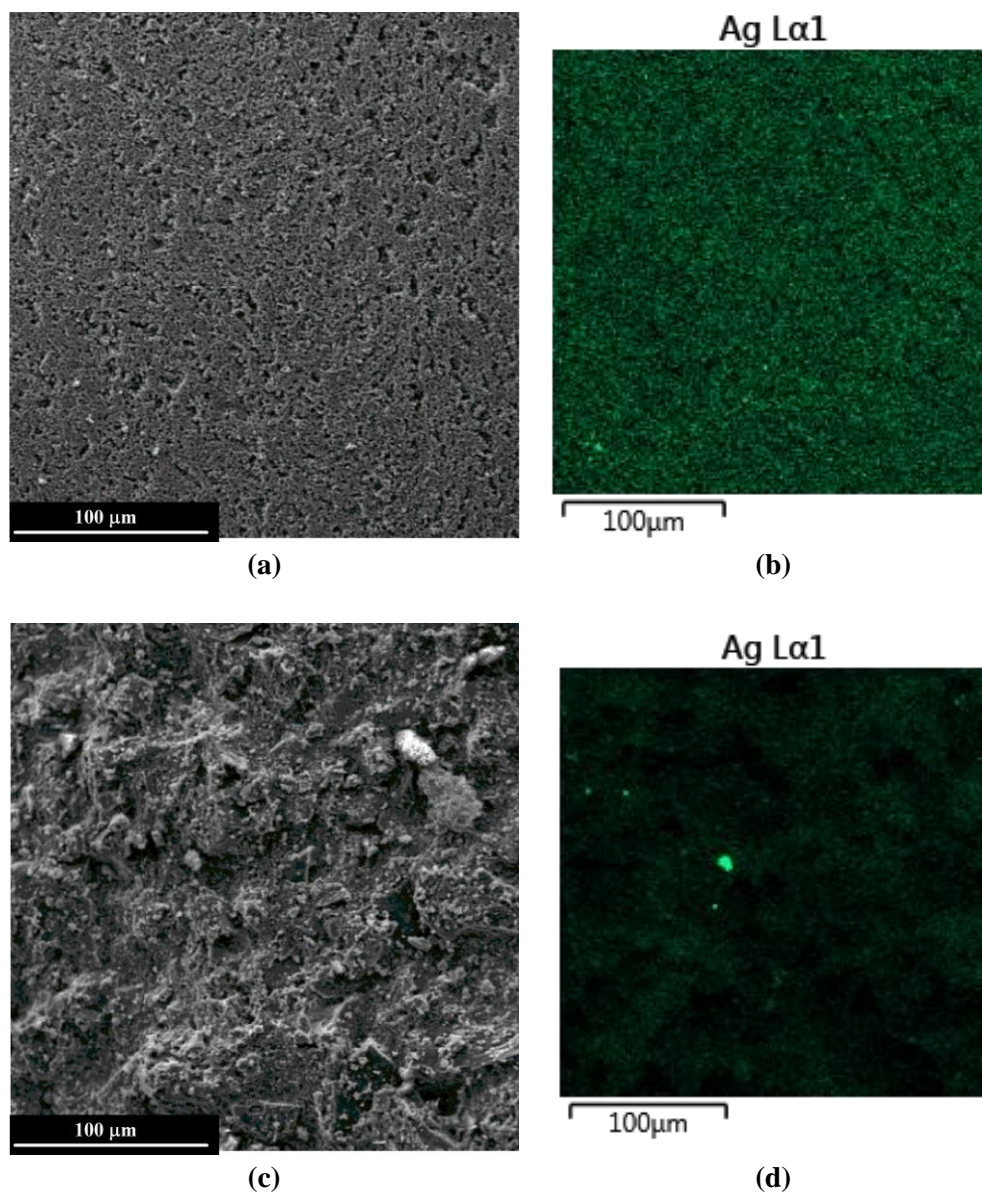


Figura 27. Imagens do mapeamento de composição das membranas cerâmicas contendo prata obtidas por espectroscopia de dispersão de energia. (a) e (b) são as imagens da M1 com prata e (c) e (d) são as imagens da M2 com prata.

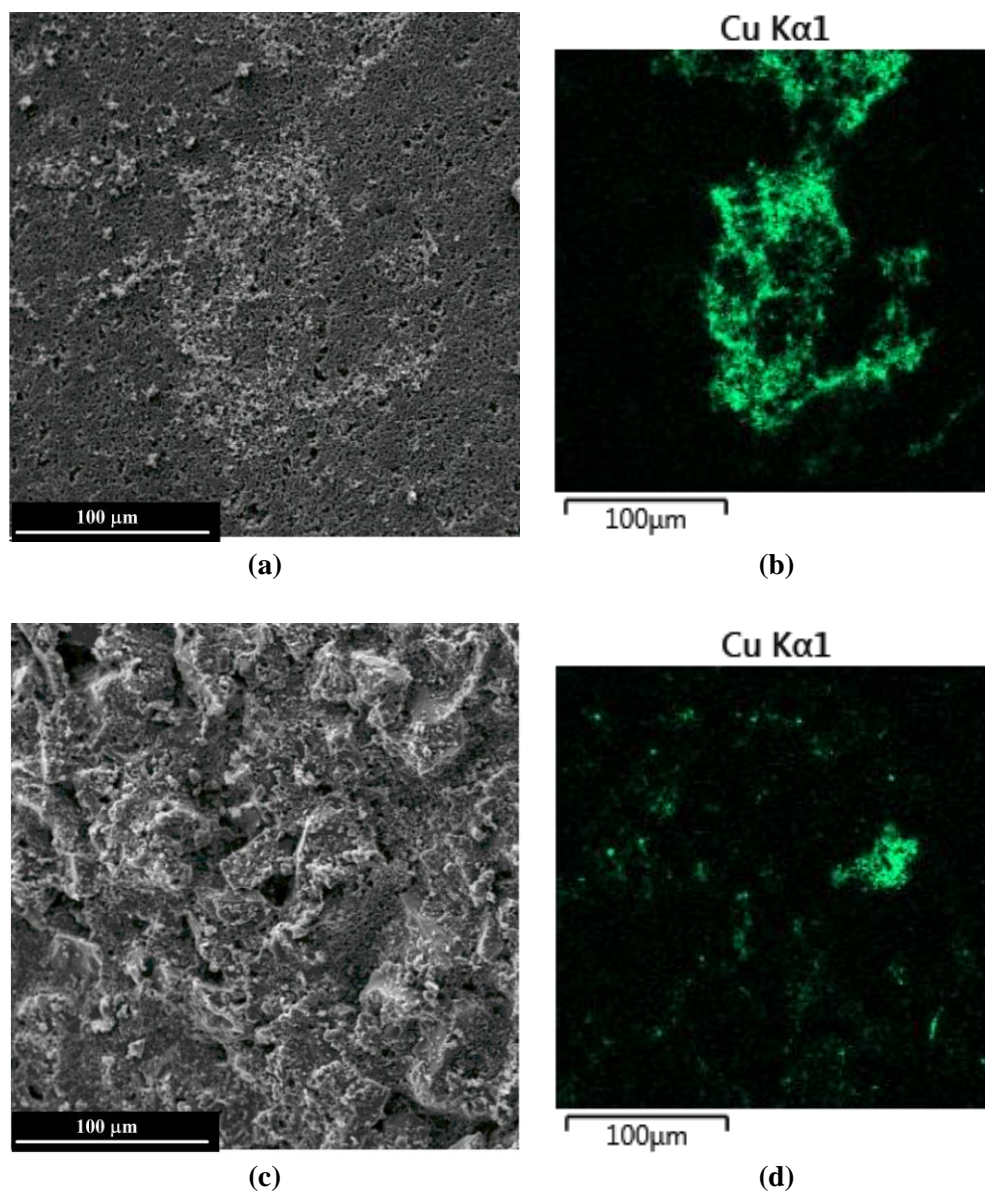


Figura 28. Imagens do mapeamento de composição das membranas cerâmicas contendo cobre obtidas por espectroscopia de dispersão de energia. (a) e (b) são as imagens da M1 com cobre e (c) e (d) são as imagens da M2 com cobre.

5.4 Eficiência da Desinfecção de *Escherichia coli*

5.4.1 Testes de Microfiltração

A Figura 29 apresenta os resultados de eficiência dos testes de microfiltração apresentados pelas membranas cerâmicas comerciais (M1 e M2) e pelas membranas cerâmicas comerciais impregnadas com prata e cobre (M1-Ag, M2-Cu, M2-Ag e M2-Cu).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como pôde ser verificado as membranas com as nanopartículas de prata e cobre em sua estrutura microporosa apresentaram um potencial bactericida.

As membranas comerciais M1 e M2 apresentaram eficiência de retenção de bactérias entre 40,32 e 73,78%, respectivamente. Por outro lado, ao impregnar as membranas com prata e cobre, essas apresentaram, além da retenção, capacidade bactericida entre 88,75 e 100%. Esses resultados comprovam a eficácia do processo de impregnação das nanopartículas sobre a superfície interna das membranas cerâmicas comerciais.

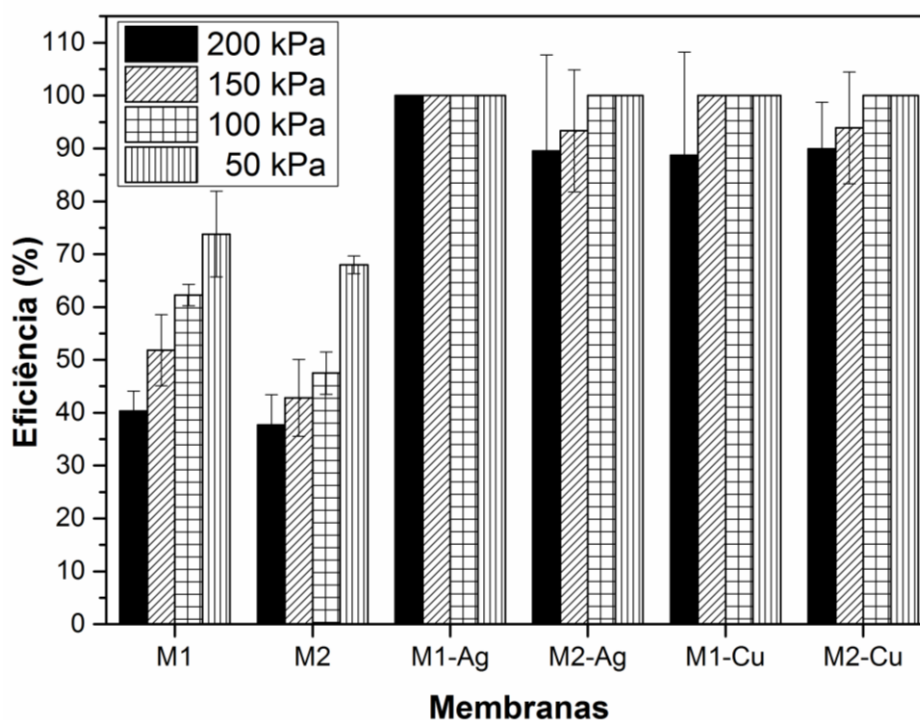


Figura 29. Resultados de eficiência das membranas cerâmicas comerciais com e sem impregnação de prata e cobre.

As Figuras 30 a 35 apresentam os resultados das quantidades de bactérias (*E. coli*) presentes na alimentação e no permeado durante o processo de microfiltração nas diferentes pressões utilizadas: 50, 100, 150 e 200 kPa. Ao longo dos 60 min de ensaio foi possível verificar que houve uma redução de bactérias na alimentação e no permeado. Ao contrário, nos testes com as membranas M1 e M2, as concentrações de *E. coli* permaneceram estáveis na alimentação e no permeado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

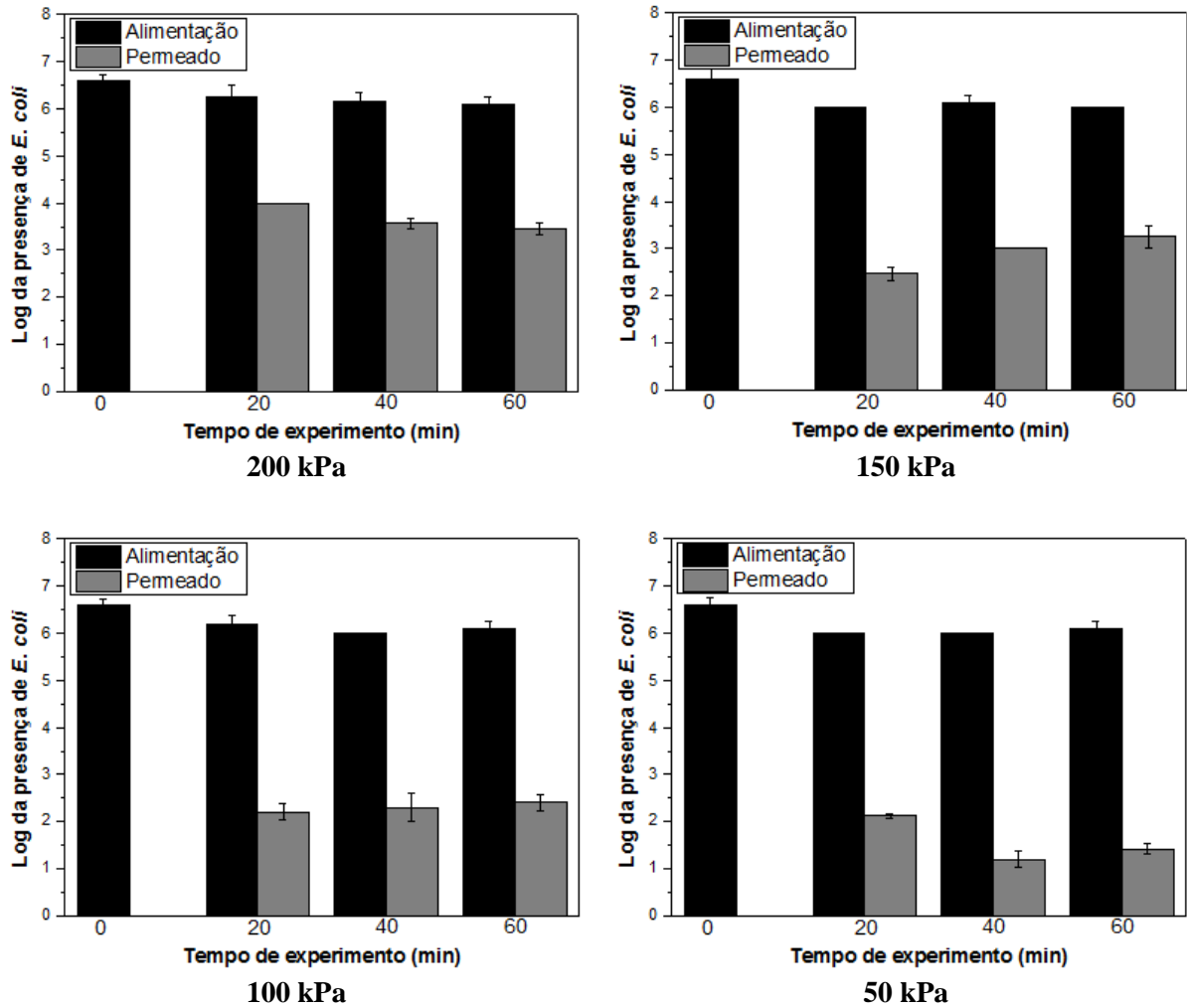


Figura 30. Log dos valores de unidades formadoras colônia da *Escherichia coli* presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M1.

As membranas M1 e M2 não apresentaram caráter bactericida, porém foram eficientes na retenção das bactérias. O combate a *E. coli* pelas membranas ocorreu somente por um fator físico, sendo que o material de alumina e mulita, como pode ser visto nas Figuras 30 e 31, não demonstraram influência bactericida ou de inibição. Nessas membranas ocorre o mecanismo de filtração realizado por exclusão física de partículas com tamanho maior que a porosidade do material (WANG et al., 2013). Portanto, as bactérias estão sendo retidas e re-circuladas constantemente para alimentação e o que fica retido nos poros e na superfície das membranas pode estar atrelado à diminuição de bactérias na alimentação ao longo dos experimentos e ao que é permeado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

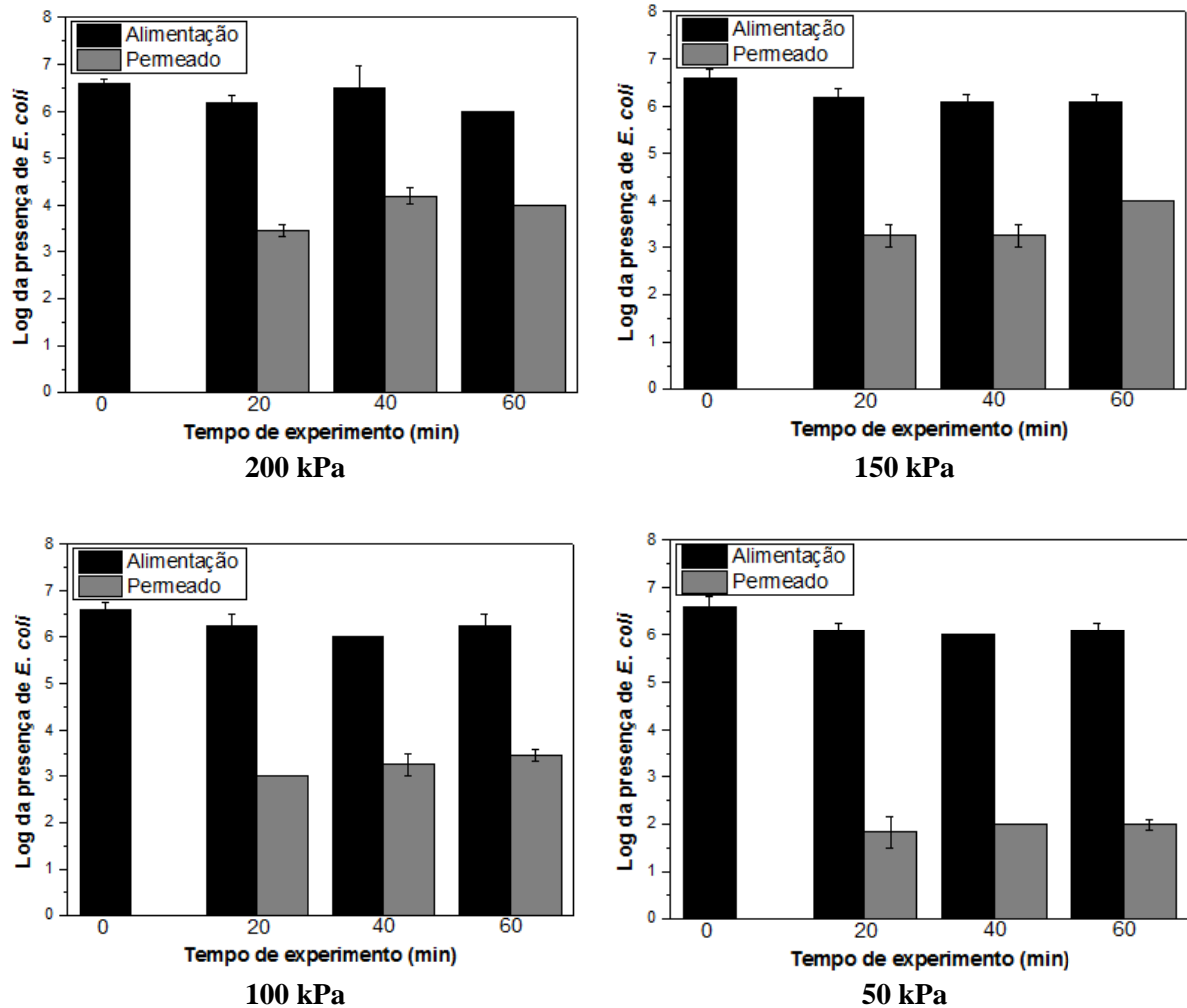


Figura 31. Log dos valores de unidades formadoras colônia da *Escherichia coli* presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M2.

Os resultados da ineficiência apresentados pelas membranas comerciais M1 e M2 podem ser devido a heterogeneidade do tamanho de poros apresentadas pelas membranas em estudo. Os resultados de retenção apresentados pelas membranas podem ser considerados baixos comparados aos encontrados na literatura. No trabalho de Haneda (2010) foi obtido resultados de retenção da bactéria *E. coli* acima de 99%, utilizando membranas cerâmicas comerciais de alumina α com tamanho médio de poros de 0,8 e 1,2 μm .

A Figura 32 mostra os resultados de eficiência bactericida apresentada pela membrana M1 impregnada com prata. Pode ser visto que no permeado, nos tempos de 20, 40 e 60 min de coleta de amostras, há ausência do microrganismo. As bactérias presentes na alimentação foram esterilizadas após 20 minutos de ensaio. Eficiência de 100% também foi

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

alcançada no trabalho de Lv et al. (2009), utilizando materiais cerâmicos compostos de diatomita e argila impregnados com prata.

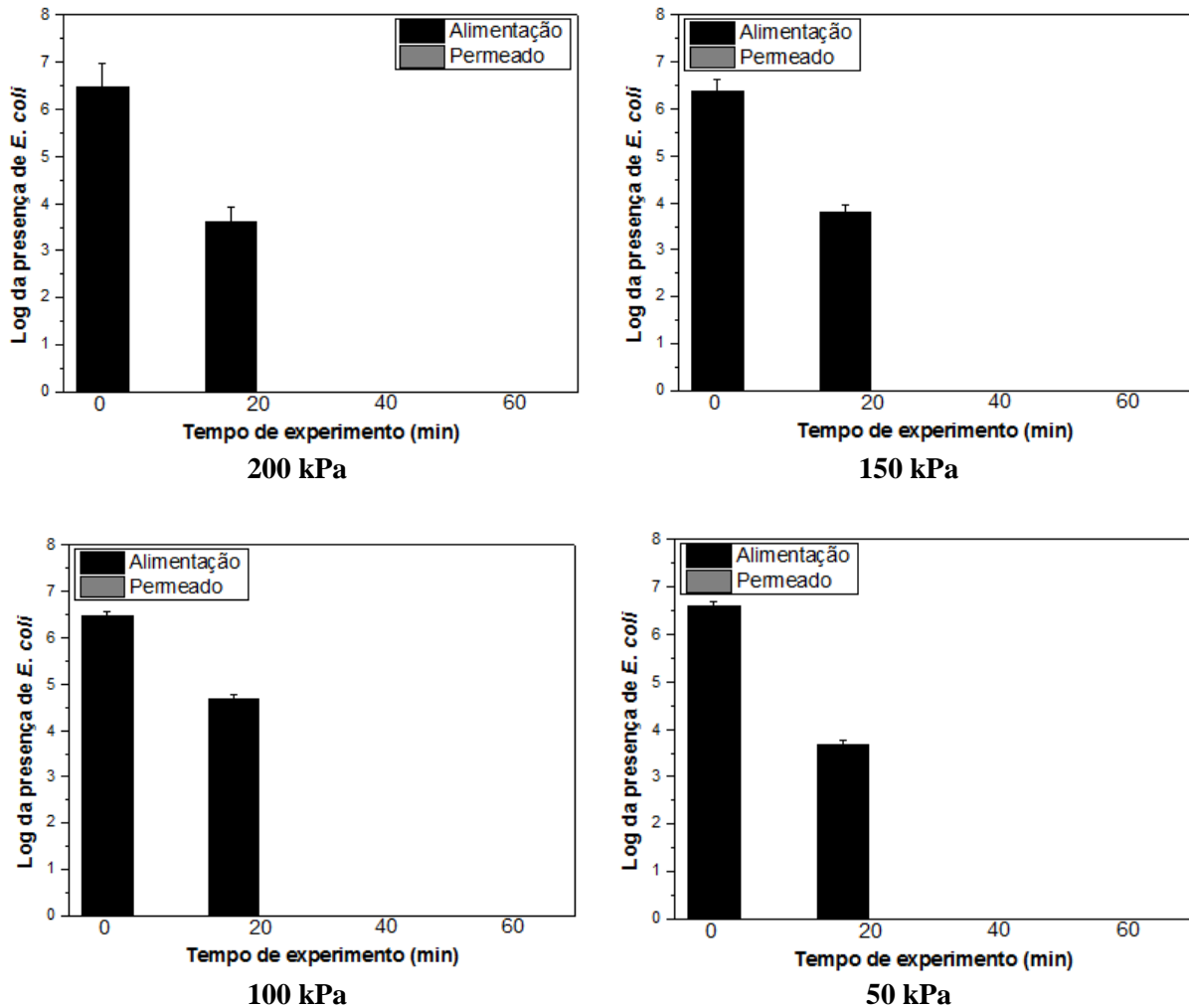


Figura 32. Log dos valores de unidades formadoras colônia da *Escherichia coli* presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M1-Ag.

Na Figura 33 pode ser visto os resultados de eficiência bactericida apresentada pela membrana M2 impregnada com prata ao longo dos experimentos nas pressões de 50, 100, 150 e 200 kPa. Diferente da M1-Ag a M2-Ag apresentou menor eficiência como pode ser visualizado nos tempos de experimentos de 20 e 40 min. Entretanto, após mais de 40 min de experimento foi verificada a ausência da *E. coli* no permeado e na alimentação. Uma hipótese para esta diferença pode estar relacionada a contaminação no momento de coleta das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

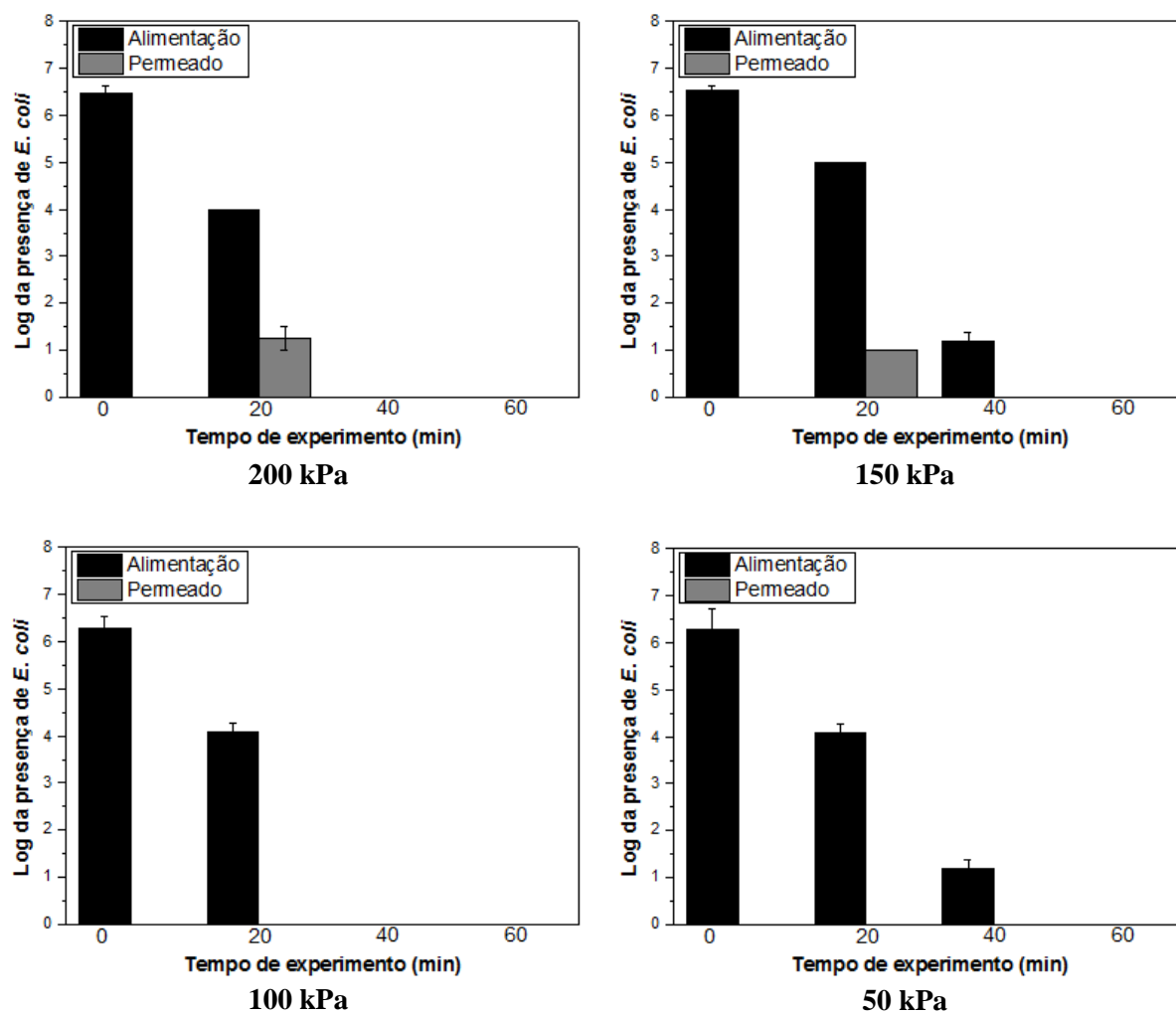


Figura 33. Log dos valores de unidades formadoras colônia da *Escherichia coli* presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M2-Ag.

As Figuras 34 e 35 apresentam os resultados do efeito bactericida das membranas M1 e M2 impregnadas com cobre. Pode ser vista uma redução considerável de *E. coli* apresentada por essas membranas. Entretanto, os resultados de eficiência bactericida foram menores comparados as membranas impregnadas com prata. A eficiência bactericida menor dessas membranas está relacionada a menor toxicidade apresentada pelo cobre (HAJIPOUR et al., 2012) quando comparada a da prata.

No estudo de Dankovich e Smith (2014) foi verificada uma eficiência bactericida de 61 a 97%, utilizando partículas de cobre impregnadas em papéis absorventes. Neste trabalho foi possível verificar que a eficiência do cobre contra a *E. coli* está relacionada a quantidade de bactérias e a quantidade de partículas. Para uma quantidade de bactérias de 5×10^6 foi verificada uma eficiência de 87 e 97%, para uma quantidade de cobre de 10 e 65 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

papel absorvente, respectivamente. E, para uma quantidade de bactérias de 4×10^9 foi verificada uma eficiência de 61 e 92%, para uma quantidade de cobre de 10 e $65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de papel absorvente, respectivamente. Quanto maior a quantidade de bactérias em meio líquido menor será a toxicidade apresentada pelas partículas de cobre. Por outro lado, quanto maior for a quantidade de cobre em contato com o microrganismo maior será a sua toxicidade.

Neste trabalho foi alcançado eficiência entre 88,75 a 100% com as membranas M1 e M2 impregnadas com cobre. Esses resultados são comparáveis a resultados encontrados na literatura.

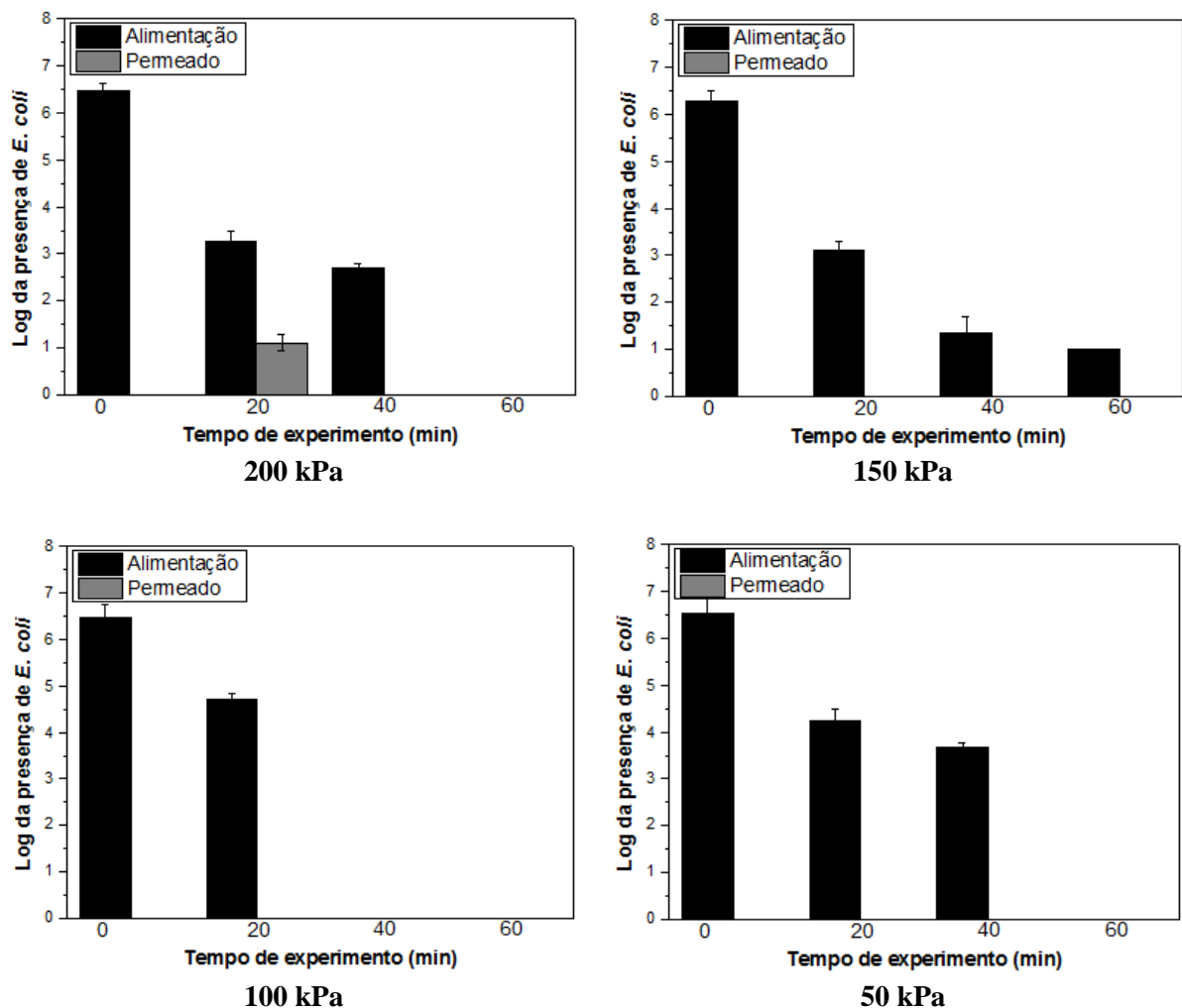


Figura 34. Log dos valores de unidades formadoras colônia da *Escherichia coli* presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana comercial M1-Cu.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

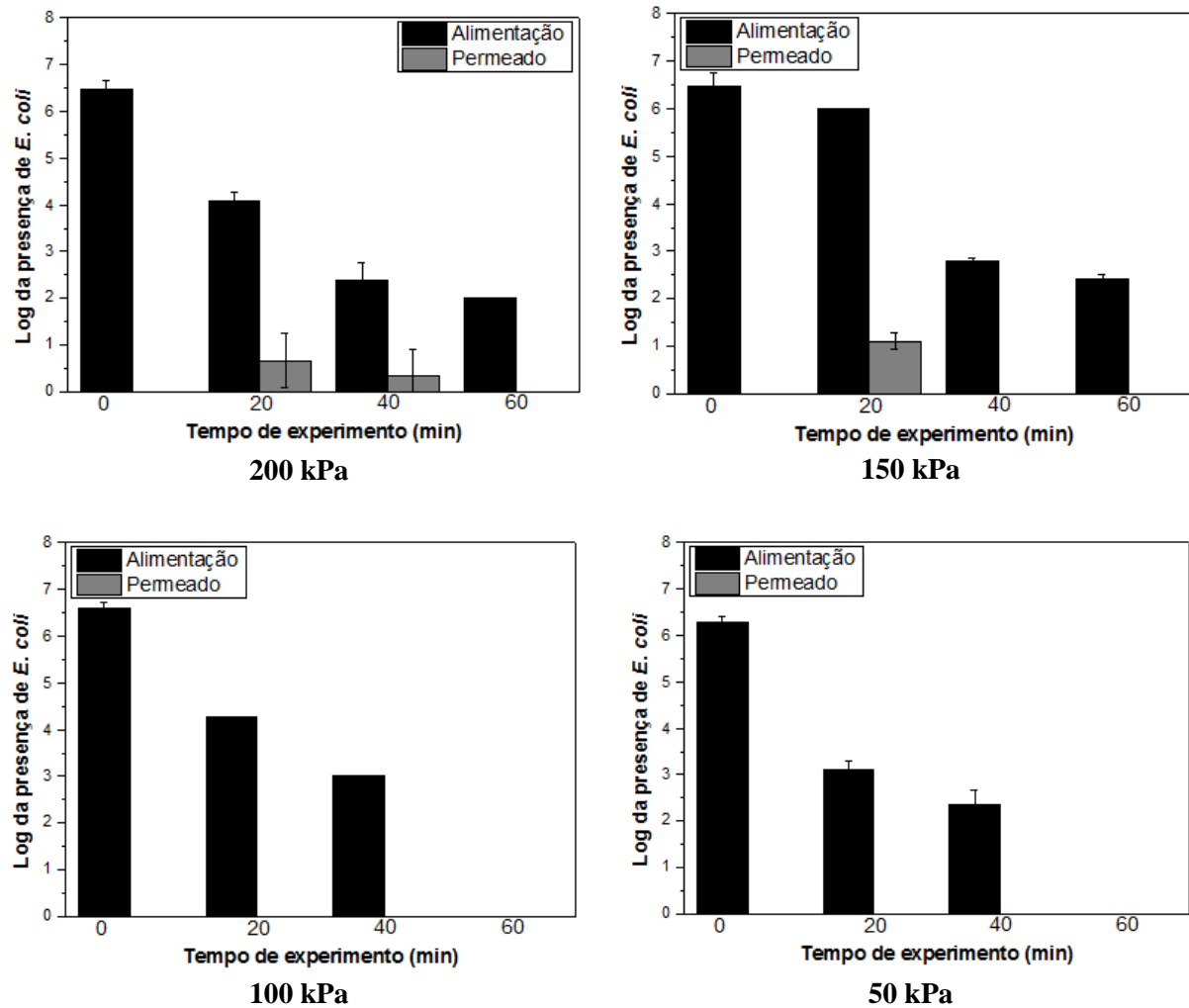


Figura 35. Log dos valores de unidades formadoras colônia da *Escherichia coli* presente na alimentação e no permeado. Testes realizados para as diferentes pressões com a membrana M2-Cu.

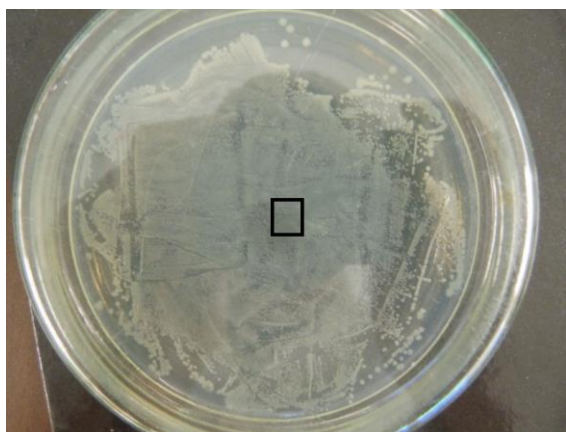
A quantidade de *E. coli* inicial na alimentação foi de aproximadamente 10^6 UFC·mL⁻¹. Com base nos resultados da capacidade bactericida das membranas preparadas, dois possíveis mecanismos antimicrobianos podem ser verificados: (1) as bactérias foram mortas diretamente pelos íons de prata (Ag⁺) e cobre (Cu²⁺) liberados a partir das membranas cerâmicas M1 e M2. Os íons de prata e de cobre foram aderidos à parede celular carregada negativamente, alterando a permeabilidade da parede celular. Esta ação, em conjunto com a desnaturação das proteínas, induz a lise celular e, conseqüentemente a morte. A atividade antibacteriana da prata e do cobre está também relacionada com a sua capacidade de modificar os mecanismos de replicação do DNA, bem como de provocar alterações no tamanho, no conteúdo citoplasmático das células, nas membranas celulares, e nas camadas exteriores de células mais sensíveis. No segundo mecanismo (2), as bactérias que fluem para

fora das membranas cerâmicas microporosas são contaminadas com íons de prata e cobre, mas ainda sobrevivem. No entanto, elas não podem crescer em colônias nas placas contendo o meio sólido de crescimento, porque os íons de prata afetam a capacidade das células de se replicarem. Uma vez dentro da célula, os íons de prata interferem no crescimento da bactéria (ISLAM et al., 2013 e DANKOVICH E SMITH 2014).

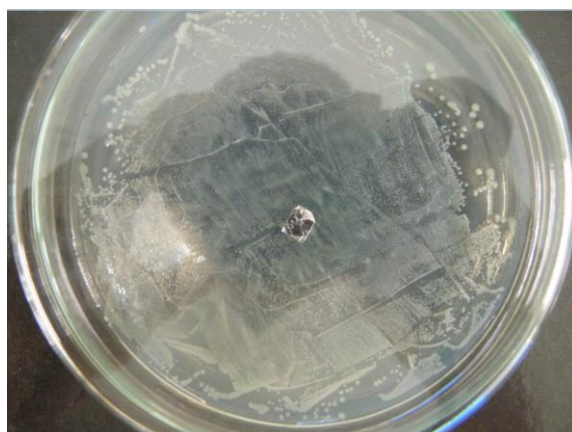
Portanto, de forma geral, a mortalidade e a inibição das bactérias pode ser devido ao efeito bactericida e/ou bacteriostático dos íons de prata e cobre liberados a partir das membranas M1 e M2 impregnadas de prata e cobre metálicos.

5.4.2 Testes de Zona de Inibição

A Figura 36 apresenta os resultados dos testes de zona de inibição apresentadas pelas M1 e M2 e para o PVA e papel alumínio. Pode ser visto que não houve influência destes materiais no crescimento da bactéria *E. coli*. Esses resultados demonstram que os materiais na ausência de prata e cobre não possuem nenhum efeito bactericida. Por outro lado, como mostra a Figura 37, ao impregnar os materiais com prata e cobre esses apresentam uma zona de inibição significativa.



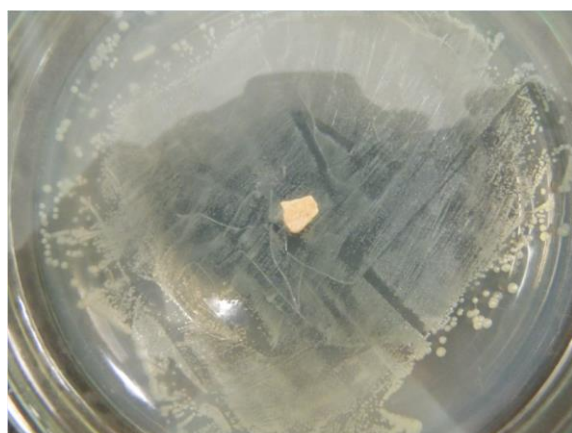
Filme de PVA 5% (m/v)



Filme de alumínio

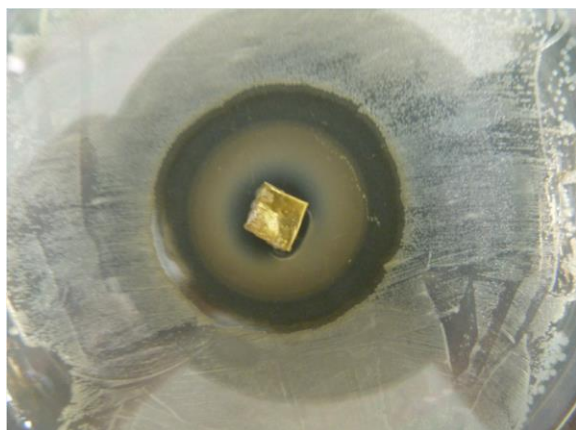


Membrana cerâmica de M1

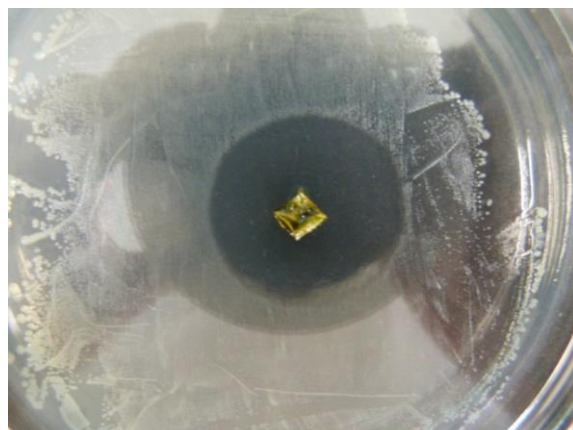


Membrana cerâmica M2

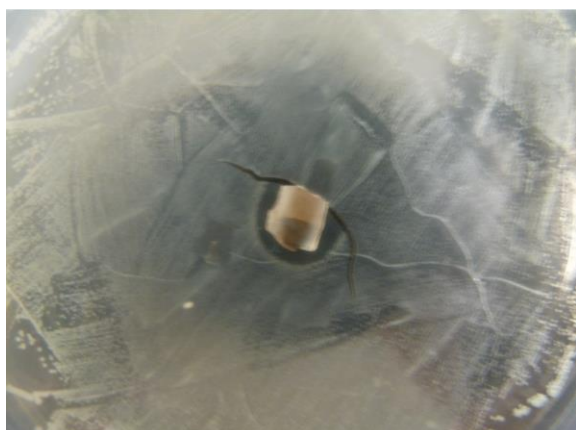
Figura 36. Fotografias dos resultados dos testes de zona de inibição com os materiais sem a presença da prata e cobre.



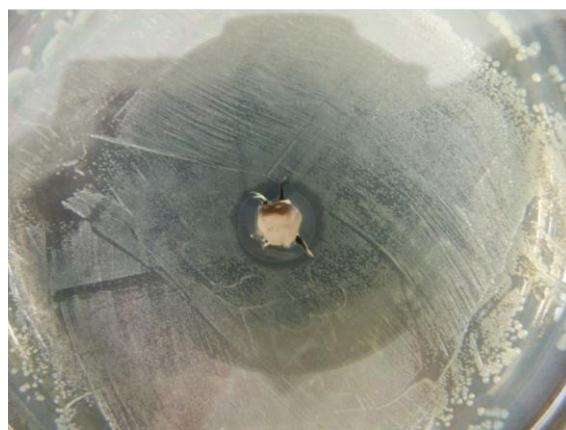
Filme de PVA 5% (m/v) com nanopartículas de prata



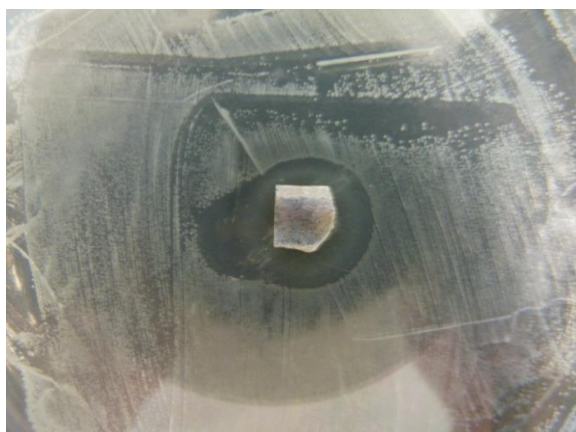
Filme de PVA 5% (m/v) com nanopartículas de cobre



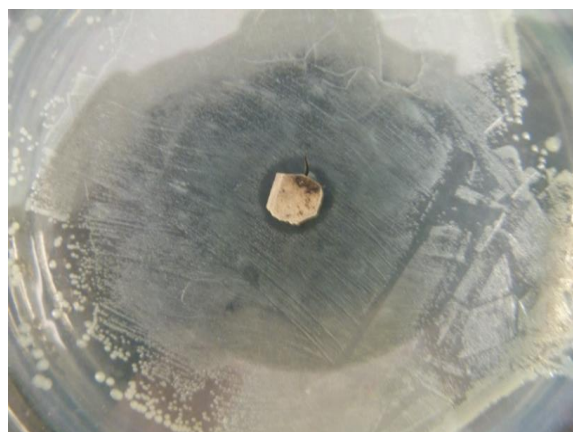
Membrana cerâmica M1-Ag



Membrana cerâmica M1-Cu



Membrana cerâmica M2-Ag



Membrana cerâmica M2-Cu

Figura 37. Fotografias dos resultados dos testes de zona de inibição com os materiais contendo prata e cobre.

O fato de não ter ocorrido o crescimento bacteriano em torno dos materiais contendo prata e cobre confirma a propriedade antibacteriana das nanopartículas presentes na M1 e M2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos foi sintetizada a Tabela 12, a qual mostra o diâmetro das zonas de inibição apresentadas pelos materiais estudados.

Tabela 12. Resultados dos testes de zona de inibição apresentados pelos materiais com e sem prata e cobre.

Material	Zona de inibição (mm)	Desvio padrão (mm)
Filme de Cobre	23,67	3,21
Filme de Prata	30,67	5,03
M1*	0,00	0
M2*	0,00	0
M1-Ag	13,00	2,65
M1-Cu	11,67	1,52
M2-Ag	15,50	1,80
M2-Cu	10,00	1
PVA*	0,00	0
Papel alumínio*	0,00	0

* Controle.

Esses resultados indicam que foram os íons de prata e cobre, liberados lentamente, que proporcionaram a atividade antibacteriana eficaz. É importante salientar que a escolha do microrganismo *E. coli*, como objeto de investigação da contaminação microbiológica, não isenta experiências semelhantes que devem ser conduzidas com outras bactérias, tais como a *S. aureus* (LV et al., 2009 e DANKOVICH e SMITH, 2014).

5.4.3 Liberação de Prata e Cobre em Meio Líquido

Os resultados da liberação de prata e cobre em meio líquido podem ser visualizados na Tabela 13. Pode ser verificado que ocorreu a liberação de uma quantidade que equivale a menos de 0,002% da quantidade presente nas membranas cerâmicas comerciais.

Tabela 13. Resultados da liberação de prata e cobre, presentes nas membranas, em meio líquido. As amostras de material cerâmico passaram pelo processo de ultrassonificação (por 15 min) em água ultrapura.

Membrana	Quantidade de prata ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)*	Quantidade de cobre ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)*
M1-Ag	37	-
M1-Cu	-	4,1
M2-Ag	18	-
M2-Cu	-	15,8

*A liberação de prata e cobre está em micrograma do metal por quilograma de amostra de material cerâmico.

De acordo com a Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011, a concentração de cobre máxima permitida na água para consumo humano é de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2011(a)). Nos resultados obtidos por ICP, foi verificada a concentração de cobre de 0,00016 e 0,00062 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para a M1-Cu e M2-Cu respectivamente. A mesma não estabelece a concentração máxima permitida para a prata. Porém, como comparativo, a RDC n° 11 da ANVISA, de 13 março de 2014, estabelece que a concentração de prata e cobre presentes em água para hemodiálise não ultrapasse 0,005 e 0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2014). Comparados a esses padrões, foi verificada uma concentração de prata obtida por ICP de 0,0023 e 0,00086 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para M1-Ag e M2-Ag respectivamente. Ainda como comparativo, a Resolução CONAMA n° 430, de 13 maio de 2011, estabelece como padrões de lançamento uma concentração de prata e cobre de 0,1 e 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2011(b)). Portanto, a partir dos resultados, pode se dizer que a prata e o cobre estão sendo liberados em meio líquido lentamente e em baixas quantidades, o que pode nos indicar que os metais se encontram aderidos ao material cerâmico.

6 CONCLUSÕES

As membranas comerciais apresentaram tamanho de poro em torno de 0,4 e 0,6 μm , M1 e M2, respectivamente. As membranas não apresentam diferença nas propriedades de diâmetro de poro, volume de poro, área superficial e porosidade. Entretanto as membranas se diferem em sua morfologia e composição, como confirmado nas MEV, DRX e EDE.

A capacidade de retenção de proteínas da M1 foi maior (94%) quando comparada a M2 (71%), porém com fluxo de permeado significativamente menor quando comparada a M2 (60 e 298 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para M1 e M2, respectivamente na pressão de 200 kPa).

As nanopartículas de prata e cobre obtidas por redução química apresentaram bandas de absorção em 455 e 265 nm, respectivamente. Os difratogramas de raios X obtidos mostraram uma alta cristalinidade das nanopartículas e comprovaram a existência de prata e cobre metálicos. As MET/ELD mostraram partículas na escala nanométrica. Como resultado, a prata apresentou tamanho médio de 40,91 nm, enquanto o cobre apresentou tamanho médio de partícula de 55 nm.

Os resultados bacteriológicos obtidos neste estudo mostram que o método desenvolvido de impregnação foi eficiente. Os testes de microfiltração realizados mostraram eficiências bactericidas para as membranas contendo prata e cobre entre 88,75 e 100%. Por outro lado, as membranas sem a presença de prata e cobre resultaram em eficiências menores, entre 40,32 e 73,78%.

Para corroborar a eficiência de desinfecção apresentada pelas membranas com prata e cobre foram realizados experimentos com objetivo de avaliar a zona de inibição desses materiais. Esses experimentos demonstraram-se satisfatórios, mostrando que os materiais não só causam a mortandade da *E. coli*, mas também inibem o seu crescimento. As membranas M1-Ag e M2-Ag, apresentaram diâmetro de inibição de 13 e 15,5 mm, respectivamente. Por outro lado, as membranas M1-Cu e M2-Cu apresentaram diâmetros de inibição de 11,67 e 10 mm, respectivamente.

Por fim, os resultados obtidos nesse trabalho justificam o uso da prata e do cobre em materiais cerâmicos, com o objetivo de conceder a esses materiais um efeito bactericida.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar as membranas propostas em um estudo real, utilizando-as em um teste adicional no tratamento de água.
- Avaliar o efeito bactericida dos materiais propostos em outros microrganismos patógenos ao homem.
- Realizar um estudo mais aprofundado da quantidade de prata e cobre depositados sobre a superfície interna das membranas cerâmicas.
- Testar em outros materiais cerâmicos o método proposto de impregnação deste trabalho.
- Realizar um estudo do *biofouling* apresentado pelas membranas preparadas neste trabalho. Esse estudo irá proporcionar resultados significativos do efeito das nanopartículas sobre a camada depositada na superfície microporosa das membranas, a qual tem forte influência no fluxo transmembrana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLA-AL-MAMUN, M.; KUSUMOTO, Y.; MURUGANANDHAM, M. Simple new synthesis of copper nanoparticles in water/acetonitrile mixed solvent and their characterization. **Materials Letters**, v. 63, p. 2007-2009, 2009.
- AHMAD, R.; MOHSIN, M.; AHMAD, T.; SARDAR, M. Alpha amylase assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles: Structural characterization and application as antibacterial agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 11, p. 171-177, 2015.
- ALI, I.O. Synthesis and characterization of Ag⁰/PVA nanoparticles via photo- and chemical reduction methods for antibacterial study. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 436, p. 922-929, 2013.
- BAEK, Y.W.; AN, Y.J. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* and *Streptococcus aureus*. **Science of The Total Environment**, v. 409, p. 1603-1608, 2011.
- BASILE, B.; CASSANO, A.; RASTOGI, N.K. **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications**. 1 ed. Elsevier Science PublishersLtd. ISBN: 978-1-78242-121-4. p. 667, 2015.
- BRASIL. ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n.º 11**, de 13 de março de 2014. Dispõe sobre os Requisitos de Boas Práticas de Funcionamento para os Serviços de Diálise e dá outras providências. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2014/rdc0011_13_03_2014.pdf> Acesso em: 10 fev. 2016.
- BRASIL. **Portaria n.º 2.914**, de 12 de dezembro de 2011(a). Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 17 set. 2015.
- BRASIL. **Resolução CONAMA n.º 430**, de 13 de maio de 2011(b). Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF. 1988. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 09 fev. 2016.
- CHAMAKURA, K.; PEREZ-BALLESTERO, R.; LUO, Z.; BASHIR, S.; LIU, J. Comparison of bactericidal activities of silver nanoparticles with common chemical disinfectants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 88-96, 2011.
- CHANG, Q.; HE, H.; MA, Z. Efficient disinfection of *Escherichia coli* in water by silver loaded alumina. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 102, p. 1736-1742, 2008.
- CHEN, L.; TIAN, Y.; CAO, C.; ZHANG, J.; LI, Z. Interaction energy evaluation of soluble microbial products (SMP) on different membrane surfaces: Role of the reconstructed membrane topology. **Water Research**, v. 46, p. 2693-2704, 2012.
- CUNHA, G.C.; ROMÃO, L.P.C.; MACEDO, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. **Powder Technology**, v. 254, p. 344-351, 2014.
- DANIEL, L.D. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. ABES RJ, p. 139, 2001.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DANKOVICH, T.A.; SMITH, J.A. Incorporation of copper nanoparticles into paper for point-of-use water purification. **Water Research**, v. 63, p. 245-251, 2014.

DHAND, V.; SOUMYA, L.; BHARADWAJ, S.; CHAKRA, S.; BHATT, D.; SREEDHAR, B. Green synthesis of silver nanoparticles using *Coffea arabica* seed extract and its antibacterial activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 58, p. 36-43, 2016.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L.P.S. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. 1 ed. Volume 1. LEDIBE Ltda. ISBN 978-85-62324-01-7. p. 682, 2009.

EDZWALD, J.K. **Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water**. 6 ed. American Water Works Association. ISBN: 978-0-07-163010-8. p. 1696, 2011.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2 ed. Academic Press ISBN: 0-12-300956-1, p. 313, 1982.

GURUNATHAN, S. Biologically synthesized silver nanoparticles enhances antibiotic activity against Gram-negative bacteria. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 217-226, 2015.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1 ed. Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ. E-Papers Serviços Editoriais Ltda. ISBN: 85-7650-085-X. p. 181, 2006.

HAJIPOUR, M.J.; FROMM, K.M.; ASHKARRAN, A.A.; ABERASTURI, D.J.; LARRAMENDI, I.R.; ROJO, T.; SERPOOSHAN, V.; PARAK, W.J.; MAHMOUDI, M. Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 30, p. 499-511, 2012.

HANEDA, R.N. **Estudo do desempenho do processo de microfiltração tangencial com membranas cerâmicas aplicado à retenção de bactérias e redução de sólidos suspensos da bebida à base de açaí**. 2010. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos. 2010.

ISLAM, M.S.; LARIMER, C.; OJHA, A.; NETTLESHIP, I. Antimycobacterial efficacy of silver nanoparticles as deposited on porous membrane filters. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 4575-4581, 2013.

JAY, J.M. **Microbiologia de Alimentos**. 6 ed. Artmed Porto Alegre ISBN: 978-85-363-0507-3, p. 711, 2005.

KOSEOGLU-IMER, D.Y.; KOSE, B.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I. The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 428, p. 620-628, 2013.

KOWALSKI, W. **Ultraviolet Germicidal Irradiation Handbook: UVGI for Air and Surface Disinfection**. Springer Science Publishers Ltd. ISBN 978-3-642-01998-2. p. 504, 2009.

KRUK, T.; SZCZEPANOWICZ, K.; STEFAŃSKA, J.; SOCHA, R.P.; WARSZYŃSKI, P. Synthesis and antimicrobial activity of monodisperse copper nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 128, p. 17-22, 2015.

KUMAR, R.V.; KUMAR, A.G.; PUGAZHENTHI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 92-102, 2015.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LEM, K.W.; CHOUDHURY, A.; LAKHANI, A.A.; KUYATE, P., HAW, J.R.; LEE, D.S.; IQBAL, Z.; BRUMLIK, C.J. Use of nanosilver in consumer products. **Recent Patentson Nanotechnology**, v. 6, p. 60-72, 2012.
- LIGHTFOOT, N.F.; MAIER, E.A. **Análise Microbiológica de Alimentos e Água**: Guia para a Garantia da Qualidade. Fundação Calouste Gulbenkian (Lisboa, Portugal) ISBN: 972-31-0995-6, p. 284, 2003.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J. **Powder Surface Area and Porosity**. Chapman and Hall Ltd. ISBN: 978-94-015-7955-1. p. 261, 1991.
- LV, Y., LIU, H., WANG, Z., LIU, S., HAO, L., SANG, Y., LIU, D., WANG, J., BOUGHTON, R.I. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 331, p. 50-56, 2009.
- MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. **Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications**. 1 ed. Volume 13. Elsevier Science Publishers Ltd. ISBN: 978-0-444-53070-7. p. 477, 2008.
- MANIVANNAN, G. **Disinfection and Decontamination: Principles, Applications and Related Issues**. Taylor & Francis Group. ISBN 978-0-8493-9074-6. p. 528, 2008.
- MATA, V. L. G. **Caracterização de meios porosos**: porosimetria, caracterização 3D e tomografia seriada aplicação a suportes catalíticos. 1998. 335p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia do Porto, UP, Portugal. Disponível em: <<https://www.google.com.br/search?q=universidade+do+porto+portugal&ie=&oe=#q=Caracteriza%C3%A7%C3%A3o+de+meios+porosos:+porosimetria%2C+caracteriza%C3%A7%C3%A3o+3D+e+tomografia+seriada+aplica%C3%A7%C3%A3o+a+suportes+catal%C3%ADticos>> Acesso: 30 ago. 2015.
- MECHA, C.A.; PILLAY, V.L. Development and evaluation of woven fabric microfiltration membranes impregnated with silver nanoparticles for potable water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 458, p. 149-156, 2014.
- METCALF e EDDY / AECOM; TCHOBANOGLIOUS, G.; STENSEL, H.D.; TSUCHIHASHI, R.; BURTON, F. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5 ed. McGraw-Hill Education. ISBN: 978-1-259-01079-8. P. 2018, 2014.
- MEYER, P.; MEYER, A.; KULOZIK, U. High concentration of skim milk proteins by ultrafiltration: Characterisation of a dynamic membrane system with a rotating membrane in comparison with a spiral wound membrane. **International Dairy Journal**, v. 51, p. 75-83, 2015.
- MOLLAHOSSEINI, A., RAHIMPOUR, A. JAHAMSHAHI, M., PEYRAVI, M., KHAVARPOUR, M. The effect of silver nanoparticle size on performance and antibacterality of polysulfone ultrafiltration membrane. **Desalination**, v. 306, p. 41-50, 2012.
- MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; CAMACHO, A.; HOLT, K., KOURI, J.B.; RAMÍREZ, J.T.; YACAMAN, M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2346-2353, 2005.
- MOTSHEKGA, S.C.; RAY, S.S.; ONYANGO, M.S.; MOMBA, M.N.B. Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite-supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 330-339, 2015.

NORDBERG, G.F.; FOWLER B.A.; NORDBERG, M. **Handbook on the Toxicology of Metals: General Considerations**. 4 ed. Volume 1. Elsevier Science Publishers Ltd. ISBN: 978-0-12-398292-6. p. 1544, 2014.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE – OMS. Disponível em: <<http://www.who.int/en/>> Acesso em: 17 jun. 2015.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE – OMS. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4 ed. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data ISBN: 978 92 4 154815 1, p. 564, 2011.

OYAMA, S.T.; STAGG-WILLIAMS, S.M. **Inorganic, Polymeric and Composite Membranes: Structure, Function and Other Correlations**. 1. ed. Elsevier Science Publishers Ltd. ISBN: 978-0-444-53728-7. p. 394, 2011.

PANDIT, A.B.; KUMAR, J.K. **Drinking Water Disinfection Techniques**. Taylor & Francis Group. ISBN 978-1-4398-7741-8. p. 270, 2013.

PENCHEVA, D.; BRYASKOVA, R.; KANTARDJIEV, T. Polyvinyl alcohol/silver nanoparticles (PVA/AgNps) as a model for testing the biological activity of hybrid materials with included silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, p. 2048-2051, 2012.

PROCOPRE: INTERNATIONAL COPPER ASSOCIATION (ICA). Disponível em: <<http://procobre.org/pt/o-cobre/>>. Acesso em: 3 jan. 2016.

PURCHAS, D.B.; SUTHERLAND, K. **Handbook of Filter Media Membranes**. 2 ed. Elsevier Science Publishers Ltd. ISBN: 1856173755. p. 553, 2002.

QUANG, D.V.; SARAWADE, P.B.; JEON, S.J.; KIM, S.H.; KIM, J.-K.; CHAI, Y.G.; KIM, H.T. Effective water disinfection using silver nanoparticle containing silica beads. **Applied Surface Science**, v. 266, 280-287, 2013.

RADZIG, M.A.; NADTOCHENKOC, V.A.; KOKSHAROVA, O.A.; KIWI, J.; LIPASOVA, V.A.; KHMELA, I.A. Antibacterial effects of silver nanoparticles on gram-negative bacteria: Influence on the growth and biofilms formation, mechanisms of action. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 300-306, 2013.

RAVANCHI, M.T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v. 235, p. 199-244, 2009.

REN, G.; HU, D.; CHENG, E.W.C.; VARGAS-REUS, M.A.; REIP, P.; ALLAKER, R.P. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 33, p. 587-590, 2009.

SAINZ, M.A.; SERRANO, F.J.; AMIGO, J.M.; BATISTA, J.; CABALLERO, A. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 403-412, 2000.

SAWADA, I., FACHRUL, R., ITO, T., OHMUKAI, Y., MARUYAMA, T., MATSUYAMA, H. Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties. **Journal of Membrane Science**, v. 387–388, p. 1-6, 2012.

SCHNEID, A.C.; PEREIRA, M.B.; HOROWITZ, F.; MAULER, R.S.; MATTE, C.R.; KLEIN, M.P.; HERTZ P.F.; COSTA T.M.H.; MENEZES, E.W.; BENVENUTTI, E.V. Silver nanoparticle thin films deposited on glass surface using an ionic silsesquioxane as stabilizer and as crosslinking agent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1004-1012, 2015.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. 2 ed. Elsevier Science Publishers Ltd. ISBN: 978-1-85617-233-2. p. 912, 1998.

SINGH, P.; JU, KIM, Y.J.; SINGH, H.; MATHIYALAGAN, R.; WANG, C.; YANG, D.C. Biosynthesis of Anisotropic Silver Nanoparticles by *Bhargavaeaindica* and Their Synergistic Effect with Antibiotics against Pathogenic Microorganisms. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 10, 2015.

TEBUTT, T.H.Y. **Principles of Water Quality Control**. 5 ed. Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3658-0. p. 289, 1998.

TIWARI, A.D.; MISHRA, A.K.; MISHRA, S.B.; KUVAREGA, A.T.; MAMBA, B.B. Stabilisation of silver and copper nanoparticles in a chemically modified chitosan matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1402-1407, 2013.

WANG, L.K.; CHEN, J.P.; HUNG, Y-T.; SHAMMAS, N.K. **Handbook of Environmental Engineering: Membrane and Desalination Technologies**. 1 ed. Volume 13. Springer Science Publishers Ltd. ISBN: 978-1-58829-940-6. p. 728, 2011.

YANG, D.; ZHOU, H.; HAISCH, C.; NIESSNER, R.; YING, Y. Reproducible *E. coli* detection based on label-free SERS and mapping. **Talanta**, v. 146, 457-463, 2016.

ZEMAN, L.J.; ZYDNEY, A.L. **Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications**. Marcel Dekker. ISBN: 0-8247-9735-3. p. 616, 1996.

ZHAO, L.; SHEN, S.; HE, Y.; HONG H.; LIN H. Influence of membrane surface roughness on interfacial interactions with sludge flocs in a submerged membrane bioreactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 84-90, 2015.

ZHU, Z.; XIAO, J.; HE, W.; WANG, T.; WEI, Z.; DONG, Y. A phase-inversion casting process for preparation of tubular porous alumina ceramic membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 3187-3194, 2015.

ZODROW, K.; BRUNET, L.; MAHENDRA, S.; LI, D.; ZHANG, A.; LI, Q.; ALVAREZ, J.J.P. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. **Water Research**, v. 43, p. 715-723, 2009.