UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE BIOFILME NA SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO APLICADAS NA DESSULFATAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

Priscila Martins da Rocha

Rio de Janeiro
2015

PRISCILA MARTINS DA ROCHA

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE BIOFILME NA SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO APLICADAS NA DESSULFATAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Francisca Pessoa de França, D.Sc

Co-orientador: Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira, D.Sc

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
AGOSTO, 2015

PRISCILA MARTINS DA ROCHA

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE BIOFILME NA SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO APLICADAS NA DESSULFATAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Francisca Pessoa de França, D.Sc.
(orientador – presidente da banca)

Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira, D.Sc.
(Co-orientador)

Fernando Jorge Santos de Oliveira, D.Sc.

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc.

Andréa Medeiros Salgado, D.Sc.

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
AGOSTO, 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

R672a

ROCHA, PRISCILA MARTINS DA
Avaliação da formação de biofilme na superfície de membranas de nanofiltração aplicadas na dessulfatação da água do mar. / PRISCILA MARTINS DA ROCHA. -- Rio de Janeiro, 2015.
117 f.

Orientador: Francisca Pessoa de França.
Coorientador: Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. Nanofiltração. 2. Bioincrustação. 3. Biocida. 4. Membrana. 5. Água do mar. I. França, Francisca Pessoa de, orient. II. Oliveira, Elizabeth Eugenio de Mello, coorient. III. Título.

"Até aqui o Senhor nos ajudou"
1 Samuel 7:12

Dedicatória

Dedico esta dissertação à minha mãe, pelo apoio e confiança, e por lembrar-me que não existe verdadeira vitória sem esforço e sacrifício.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me acudir nos momentos mais difíceis da minha vida, por me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

A toda minha família, em especial a minha mãe Vera Lucia, meu padrasto José Carlos e ao meu namorado Tiago Batalha, pela paciência, compreensão, apoio, incentivo e por estarem sempre ao meu lado me motivando a seguir em frente.

Ao meu grande amigo e companheiro de laboratório Diogo Padrão por toda ajuda e pelo apoio nos momentos aflitos desta jornada.

A Paula Nascimento, Daniele Rocha e Flávia Homero pela amizade e companheirismo.

A minha orientadora, Profª Drª. Francisca Pessoa de França pela orientação e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Não poderia deixar de registrar meu agradecimento a minha co-orientadora, Drª. Elizabeth Eugenio de Mello que sempre esteve disponível para esclarecer qualquer dúvida e me ajudar em tudo que pôde.

A querida Edna Ruas por todo o auxílio, carinho e companheirismo.

A todos os professores do programa de pós-graduação da Escola de Química que contribuíram com seus ensinamentos.

Aos técnicos do laboratório Multiusuário de microscopia eletrônica e Microanálise, pelo apoio técnico excepcional.

Ao José Luiz Mantovano, pelas análises de fluorescência de raios-x.

Ao Instituto de Engenharia Nuclear, por disponibilizar o laboratório de tecnologia de membranas para a realização dos experimentos em sistema dinâmico.

A ANP pela bolsa de mestrado.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram e me incentivaram com este trabalho.

ROCHA, Priscila Martins da. AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE BIOFILME EM SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS DE NANFOFILTRAÇÃO APLICADAS NA DESSULFATAÇÃO DA ÁGUA DO MAR. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de janeiro, 2015.

RESUMO

Membranas de nanofiltração têm sido amplamente aplicadas nas indústrias petrolíferas por serem capazes de remover seletivamente os principais agentes causadores de corrosão dos poços *offshore*, tais como, Cl^- e SO_4^{2-}. No entanto, são susceptíveis à formação de incrustações na superfície da membrana polimérica originadas pela adsorção de materiais orgânicos e inorgânicos provenientes da água do mar. O objetivo deste trabalho foi estudar a formação de biofilmes na superfície de membranas de nanofiltração comerciais (NF90400 e DL) e desenvolvidas em laboratório (fibra oca), bem como, avaliar a ação do biocida PC-11 e do anti-incrustante PC-191T. Os testes foram realizados em sistema estático e em sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento de fluxo tangencial a 15 bar por 8 dias. O biocida e o anti-incrustante foram adicionados à água do mar nas concentrações de 300 e 5 ppm, respectivamente. Os resultados demostraram que houve alteração na morfologia de todas as membranas testadas após o contato com a água do mar. A presença de nanopartículas de óxido de titânio na camada seletiva das membranas comerciais pode ter contribuído para diminuição da adesão de células na superfície das membranas. A membrana NF90400 apresentou variação no fluxo permeado (2,92 $L.m^{-2}.h^{-1}$) e uma redução de 50% no percentual de rejeição de sulfato, evidenciando uma provável deterioração da superfície polimérica. A membrana DL se mostrou mais resistente nos testes apresentando os melhores valores de fluxo permeado (10,07 $L.m^{-2}.h^{-1}$) e rejeição de sulfato (81%). Os resultados de contagem de células sésseis nos sistemas utilizando o biocida mostraram que este foi capaz de diminuir a formação de biofilme tanto em sistema estático quanto em sistema dinâmico. O anti-incrustante utilizado não influenciou os valores de fluxo permeado.

Palavras-chave: Biocida, Anti-incrustante, Bioincrustação, Membrana de nanofiltração

ROCHA, Priscila Martins da. AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE BIOFILME EM SUPERFÍCIE DE MEMBRANAS DE NANFOFILTRAÇÃO APLICADAS NA DESSULFATAÇÃO DA ÁGUA DO MAR.. Dissertation (M.Sc. in Science in Technology of Chemicals and Bioquimical Process) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro. 2015.

ABSTRACT

Nanofiltration membranes have been widely applied in the oil industry to be able to selectively remove the main agents causing corrosion of offshore wells, such as Cl^- and SO_4^{2-}. However, they are susceptible to fouling on the surface of the polymer membrane caused by the adsorption of organic and inorganic materials from the seawater. The objective of this work was to study the formation of biofilms on the surface of commercial nanofiltration membranes (NF90400 and DL) and developed in the laboratory (hollow fiber), as well as to assess the action of PC-11 biocide and anti-fouling PC-191T. The tests were conducted in a static system and permeation system with filtration cell tangential flow displacement of 15 bar for 8 days. The biocidal and antifouling were added to seawater in concentrations of 300 and 5 ppm, respectively. The results showed that there was a change in the morphology of all membranes tested after contact with seawater. The presence of titanium oxide nanoparticle layer of the selective commercial membranes may have contributed to decreased cell adhesion on the surface of the membranes. The NF90400 membrane vary in the permeate flux (2,92 $L.m^{-2}.h^{-1}$) and a 50% reduction in sulfate rejection percentage, indicating a probable deterioration in the polymer surface. DL membrane was more resistant tests showing the best permeate flow values (10.07 $L.m^{-2}.h^{-1}$) and rejection (81%). The results of sessile cell count in systems using biocidal shown that they were able to reduce the biofilm formation both in static system and in dynamic system. The antifouling used did not influence the permeate flux values.

Keywords: Biocide, Antifouling, Biofouling, Nanofiltration membrane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Morfologia da seção transversal de diferentes membranas 6

Figura 2. Reação de polimerização interfacial entre cloreto de trimesoíla (TMC) e m-fenileno diamina (*MPD)* para a obtenção de poliamida reticulada. 9

Figura 3. Reação de oxidação da poliamida 10

Figura 4. Representação de membrana com óxido de titânio incorporado na camada seletiva . .. 11

Figura 5. Representação esquemática de processos de separação por membranas com fluxo tangencial 12

Figura 6. Características dos PSM que utilizam pressão como força motriz 14

Figura 7. Estimativa da demanda por importação de membranas até 2017. 15

Figura 8. Modelo esquemático das diferentes formas de processo de separação por membranas 17

Figura 9. Porcentagem de artigos publicados na área de nanofiltração do ano de 2008 até 2015 19

Figura 10. Principais sais presentes na água do mar 20

Figura 11. Unidade de remoção de sulfato. 22

Figura 12. Fatores que afetam a formação de incrustação na superfície das membranas poliméricas 24

Figura 13. Variação do fluxo permeado com o tempo no processo de separação por membrana operado com escoamento tangencial 25

Figura 14. Diagrama esquemático da degradação polimérica sob condições aeróbias e anaeróbias 29

Figura 15. Esquema ilustrativo da colonização de superfícies por diversos organismos em relação ao tempo 32

Figura 16. Etapas da formação do biofilme 33

Figura 17. Fatores que influenciam no desenvolvimento do biofilme 34

Figura 18. Membrana de nanofiltração fibra oca..... 44

Figura 19. Esquema do sistema do experimento estático. 44

Figura 20. Sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento de fluxo do tipo tangencial..... 45

Figura 21. Representação esquemática do sistema de permeação..... 46

Figura 22. Espectrogramas de FRX da Superfície das Membranas: (a) fibra oca (b) NF90400 e (c) DL. 54

Figura 23. Micro-organismos planctônicos presentes na água do mar. 55

Figura 24. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas DL e NF90400, em 8 dias de processo. 56

Figura 25. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas NF90400 e DL, em 16 dias de processo. 57

Figura 26. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície da membrana fibra oca com 8 e 16 dias de processo. 58

Figura 27. Micro-organismos planctônicos presentes na água do mar antes e após a adição de biocida e anti-incrustante. 59

Figura 28. Micrografias de MEV das superfícies da membrana fibra oca antes e após imersão no fluido: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x). 60

Figura 29. Micrografias de mev das superfícies da membrana NF90400 antes e após imersão na água do mar: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x). 62

Figura 30. Micrografias de MEV das superfícies da membrana DL antes e após imersão na água do mar: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x). 64

Figura 31. Micro-organismos sésseis aderidos em diferentes membranas durante o tempo de exposição de 8 e 16 dias. 65

Figura 32. Fluxo e percentual de rejeição à sulfato das membranas em sistema sem adição de biocida e anti-incrustante: (a) NF90400 e (b) DL. 67

Figura 33. Fluxo e percentual de rejeição à sulfato das membranas em sistema com adição de biocida e anti-incrustante: (a) NF90400 e (b) DL. 69

Figura 34. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas durante 8 dias de processo na ausência do biocida e do anti-incrustante 71

Figura 35. Superfície das membranas de nanofiltração nos sistemas contendo água do mar sem adição e biocida e anti-incrustante:(a) NF90400 e (b) DL. 71

Figura 36. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas durante 8 dias de processo em sistema contendo biocida e anti-incrustante. 72

Figura 37. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas utilizadas nos sistemas com e sem adição de biocida. 72

Figura 38. Superfície das membranas de nanofiltração após a retirada do sistema contendo água do mar com adição de biocida e anti-incrustante: (a) NF90400 e (b) DL. 73

Figura 39. Micrografias de MEV das superfícies da membrana NF90400 antes e após o PSM: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x). 74

Figura 40. Micrografias de MEV das superfícies da membrana DL antes e após o PSM: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x). 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais aplicações dos PSM que utilizam a pressão como força motriz. 15

Tabela 2. Principais biocidas. 41

Tabela 3. Especificações das membranas de nanofiltração NF90400 e DL fornecidas pelos fabricantes. 43

Tabela 4. Composição química da solução salina. 48

Tabela 5. Composição química da solução redutora. 48

Tabela 6. Composição química do meio de cultura caldo nutriente. 49

Tabela 7. Composição química do meio de cultura caldo vermelho de fenol. 49

Tabela 8. Composição química do meio de cultura para bactérias anaeróbias totais. 50

Tabela 9. Composição química do meio de cultura Postgate Modificado. 50

Tabela 10. Valores de fluxo permeado e rejeição de sulfato das membranas NF90400 e DL utilizadas nos ensaios sem e com adição de biocida e anti-incrustante. 66

LISTA DE SIGLAS

A	Área da membrana
BRS	Bactéria redutora de sulfato
Ca	Concentração de soluto na alimentação
Cp	Concentração de soluto no permeado
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EPS	Substância polimérica extracelular
FRX	Fluorescência de raios-x
H_2S	Ácido sulfídrico
J	Fluxo permeado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
MPD	Meta-fenileno diamina
NF	Nanofiltração
NOM	Matéria orgânica natural
OI	Osmose inversa
PA	Poliamida
PSM	Processo de separação por membranas
Qp	Vazão de permeado
R	Rejeição
SMP	Produto microbiológico solúvel
TFC	Filme fino composto
TMC	Cloreto de trimesoila
UF	Ultrafiltração
Z	Potencial zeta
PMC	Peso molecular de corte

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIAS 1

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS **4**

2.1 OBJETIVO GERAL 4

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 4

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **5**

3.1 MEMBRANAS 5

3.1.1 Membranas de Poliamida 8

3.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS 11

3.3 MODOS DE OPERAÇÃO DOS PSM 16

3.4 NANOFILTRAÇÃO 17

3.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DO MAR 19

3.6 INCRUSTAÇÃO 23

3.6.1 Polarização de Concentração 26

3.6.3 Incrustação Orgânica e Biológica 27

3.7 BIOFILME 30

3.7.1 Estrutura e Composição do Biofilme 30

3.7.2 Etapas da Formação do Biofilme 32

3.7.3 Fatores que Influenciam no Desenvolvimento do Biofilme 34

3.7.3.1 Características bacteriana 34

3.7.3.2 Características da membrana 36

3.7.3.3 Condições de operação dos PSM 39

3.8 BIOCIDAS 40

3.9 ANTI-INCRUSTANTES 42

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS **43**

4.1 ÁGUA DE ALIMENTAÇÃO 43

4.2 MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO 43

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 44

4.3.1 Experimento Estático 44

4.3.2 Sistema de Permeação Contínuo 45

4.3.2.1 Fluxo permeado 47

4.3.3 Ensaio Abiótico 47

4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA 48

4.4.1 Quantificação Microbiana 48

4.4.1.1 Bactérias aeróbias heterotróficas totais 49

4.4.1.2 Bactérias aeróbias e anaeróbias produtoras de ácido 49

4.4.1.3 Bactérias anaeróbias heterotróficas totais 49

4.4.1.4 Bactérias redutoras de sulfato (BRS) 50

4.4.2 Dosagem de Sulfato/Percentual de Rejeição 50

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCÓPICA POR ENERGIA DISPERSIVA 51

4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) 52

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO 53

5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X 53

5.2 EXPERIMENTOS ESTÁTICOS 55

5.2.1 Ensaio Estático com as Membranas Planas 56

5.2.2 Ensaio Estático com Membrana Fibra Oca 57

5.2.3 Ensaio Estático Abiótico Utilizando Membrana Fibra Oca e Plana 58

5.2.4 Caracterização Morfológica e Estrutural das Membranas Antes e Após o Experimento Estático 59

5.3 EXPERIMENTO DINÂMICO 65

5.3.1 Caracterização Inicial das Membranas 65

5.3.2 Seletividade versus Fluxo Permeado Durante os PSM 66

5.3.3 Quantificação Microbiológica 70

5.3.4 Caracterização Morfológica das Membranas Antes e Após o Experimento Dinâmico ... 73

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E SUGESTÕES 78

6.1 CONCLUSÕES 78

6.2 SUGESTÕES 79

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 80

ANEXO I 95

Capítulo 1
Introdução e relevância

O processo de nanofiltração tem sido amplamente aplicado nas indústrias petrolíferas na dessulfatação da água do mar com a finalidade de evitar a precipitação de sulfato de bário, magnésio, estrôncio, entre outros sais nos dutos dos reservatórios. Esta tecnologia visa mitigar os problemas ocorrentes de incrustações químicas e microbiológicas nos poços de petróleo após a extração utilizando a injeção de água do mar (<http://www.petroleoenergia.com.br/petroleo/3507> Acessado em: 04/04/2015).

Membranas de nanofiltração apresentam uma seletividade diversificada a íons em solução e com isso se torna uma eficiente técnica de separação quando se deseja eliminar de uma corrente, íons multivalentes, como neste caso, o sulfato. Ademais, as membranas de nanofiltração permitem a passagem de íons monovalentes, tais como: cloreto (1,8 Å); sódio (0,98 Å) e magnésio (0,65 Å), íons necessários para manter a salinidade da água de injeção e garantir que as "argilas de formação" permaneçam estáveis e a porosidade de formação seja mantida (ALVES, 2006).

A nanofiltração é uma tecnologia de extrema importância e faz parte do processo de separação por membranas (PSM) no qual o gradiente de pressão é utilizado como força motriz. A separação de partículas presentes no fluido utilizando membranas de nanofiltração pode ocorrer através da combinação de dois fenômenos: exclusão por tamanho e interações eletrostáticas (LOPES, 2006).

O petróleo é originado de diversas substâncias orgânicas, como restos de animais e de vegetais que são incorporados a rochas sedimentadas, e encontrados no fundo dos mares e lagos. Essa mistura vai sendo transformada com o passar dos anos pela ação de fatores físicos (como temperatura e pressão), processos bacterianos e por reações químicas. Este por sua vez, ocupa espaços porosos nessas rochas e para que seja extraído, é necessário que ocorra o preenchimento dessas cavidades utilizando, por exemplo, gás em solução, capa de gás ou influxo de água. No entanto, quando o reservatório não é muito eficiente pode-se aplicar métodos de recuperação, sendo o mais utilizado a recuperação convencional, no qual a água do mar é injetada no reservatório (SANTOS, 2007).

Durante o processo de produção de petróleo, tem-se a formação da chamada água de formação (AF) que se junta com o petróleo nos reservatórios. A AF apresenta composição dependente da formação geológica que deu origem ao reservatório e geralmente aponta em sua constituição os elementos bário, estrôncio e cálcio. Desta forma, a remoção do sulfato da água do mar antes de sua injeção nos poços reduz o risco de precipitação de sulfato de bário e estrôncio, os quais podem gerar incrustações nas paredes dos dutos de retirada do petróleo, resultando em perda na produção de petróleo, ou até a desativação dos mesmos (CORREA, 2003; JONES, 1999).

A água do mar, utilizada para a extração do petróleo, é denominada água de injeção (AI) e é uma solução extremamente complexa, pois é rica em íons sulfatos, cátions monovalentes, bactérias, sólidos suspensos e oxigênio. Logo, para que a mesma possa ser empregada no processo de extração de petróleo, é necessário que passe por tratamentos apropriados para torná-la mais adequada ao uso. Para tanto, a dessulfatação da água do mar através do processo de separação por membranas (PSM) têm sido mais atrativa do que o processo de destilação, uma vez que é energeticamente mais eficiente (SAEKI *et al.*, 2013). Bader, 2007 ressalta que a não remoção dos íons sulfatos presentes na água do mar acarreta a formação de incrustações de sulfato de cálcio e estrôncio nos reservatórios de petróleo e a geração de corrosão nos poços *offshore* ocasionada principalmente pelas bactérias redutoras de sulfato.

No entanto, um dos principais problemas dos PSM é o acúmulo de materiais na superfície e no interior dos poros das membranas, reduzindo o fluxo permeado e conseqüentemente a perda da eficiência do processo. Esse fenômeno é conhecido como incrustação ou *fouling* e pode ser ocasionada por agentes químicos ou biológicos.

As incrustações químicas são formadas por precipitação de sais, deposição de colóides, sólidos suspensos e compostos orgânicos e a bioincrustação é atribuída à formação de um biofilme composto principalmente por bactérias, polissacarídeos e DNA na superfície da membrana polimérica, e é relatada como sendo um dos maiores problemas dos PSM devido ao bloqueio dos poros e conseqüente perda da eficiência do processo (IVNITSKY *et al.*, 2007). Ademais, a bioincrustação é ocasionada pela adsorção de matéria orgânica presentes no meio reacional na superfície da membrana, tornando-a rica em nutriente e propícia à adesão e crescimento de micro-organismos favorecendo a formação do biofilme. Segundo Subramani e Hoek (2010), quando o meio reacional é rico em nutrientes e não se

utiliza da adição de agentes antibacterianos ou biocidas, a adesão e posterior produção do material polimérico extracelular são as causas dominantes na geração de bioincrustação na superfície e interior dos poros das membranas devido à presença de micro-organismos na água de alimentação.

A formação de incrustação na superfície e no interior dos poros das membranas é um fenômeno que não depende apenas das propriedades físico-químicas das membranas, mas também da qualidade da água de alimentação, da pressão e da velocidade do fluxo utilizada no PSM (BOUSSU *et al.,* 2006).

Este acontecimento, na maioria das vezes, reduz o fluxo permeado, sendo necessário o aumento da pressão de operação, levando a um aumento do custo operacional. Por essa razão, diversos estudos têm sido realizados na busca por soluções que eliminem ou amenizem a formação de incrustação química e biológica na superfície das membranas de nanofiltração com o propósito de reduzir os gastos e tornar esta tecnologia mais viável para aplicação em escala industrial. (GORGOJO *et al.,* 2014; SEMIÃO *et al.,* 2013 *apud* BA *et al.,* 2010; VROUWENVELDER *et al.,* 2008).

Capítulo 2
Objetivos

2.1 OBJETIVO GERAL

A formação de biofilme na superfície das membranas ocasiona uma perda da eficiência dos processos de separação por membranas. Sendo assim, este cenário pode ser destacado como principal motivação para a realização deste trabalho. Dentro deste contexto, este estudo objetivou-se avaliar a formação de biofilme microbiano na superfície de membranas de nanofiltração em testes com água do mar *in natura* e com adição de biocida e anti-incrustante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar as bactérias redutoras de sulfato, bactérias anaeróbias heterotróficas totais, bactérias anaeróbias produtoras de ácido, bactérias aeróbias, bactérias aeróbias produtoras de ácido;
- Realizar teste estático em sistema fechado e teste dinâmico em sistema de permeação;
- Analisar a concentração de íons sulfato na água do mar nos testes dinâmicos;
- Observar a formação de biofilme na superfície das membranas testadas;
- Analisar a influência do biocida na formação do biofilme;
- Analisar a influência do anti-incrustante nas propriedades de transporte das membranas;

Capítulo 3
Revisão Bibliográfica

3.1 MEMBRANAS

Membrana é definida como sendo uma barreira que separa duas fases e limita total ou parcialmente o deslocamento de uma ou múltiplas espécies químicas de forma seletiva (HABERT *et al.*, 2006; ALVES, 2006 *apud* MULDER, 1991).

As membranas são classificadas em naturais ou sintéticas. As membranas sintéticas são divididas em orgânicas e inorgânicas e podem ser fabricadas utilizando-se diferentes tipos de materiais, tais como, polissulfona, poli(éter sulfona), acetado de celulosa, poliamida, entre outros. (PETRUS, 1997; HABERT *et al.*, 2006; LOPES, 2006; SOUZA, 2006).

As membranas orgânicas são na sua grande maioria, preparadas a partir de materiais poliméricos e as inorgânicas, a partir de materiais metálicos, de vidro ou cerâmicos (BAKER, 2004 e MULDER, 1991).

Diante da ampla diversidade de membranas existentes, a escolha da membrana apropriada para ser empregada nas inúmeras aplicações técnicas irá depender das características morfológicas das mesmas (FIGUERÊDO, 2012). Atualmente, as membranas vêm sendo utilizadas em vários setores industriais, que variam desde alimentícios, farmacêuticos, petroquímico e tratamento de água (GARCÍA-MATÍN *et al.*, 2014).

A Figura 1 ilustra esquematicamente as principais morfologias encontradas nas membranas sintéticas.

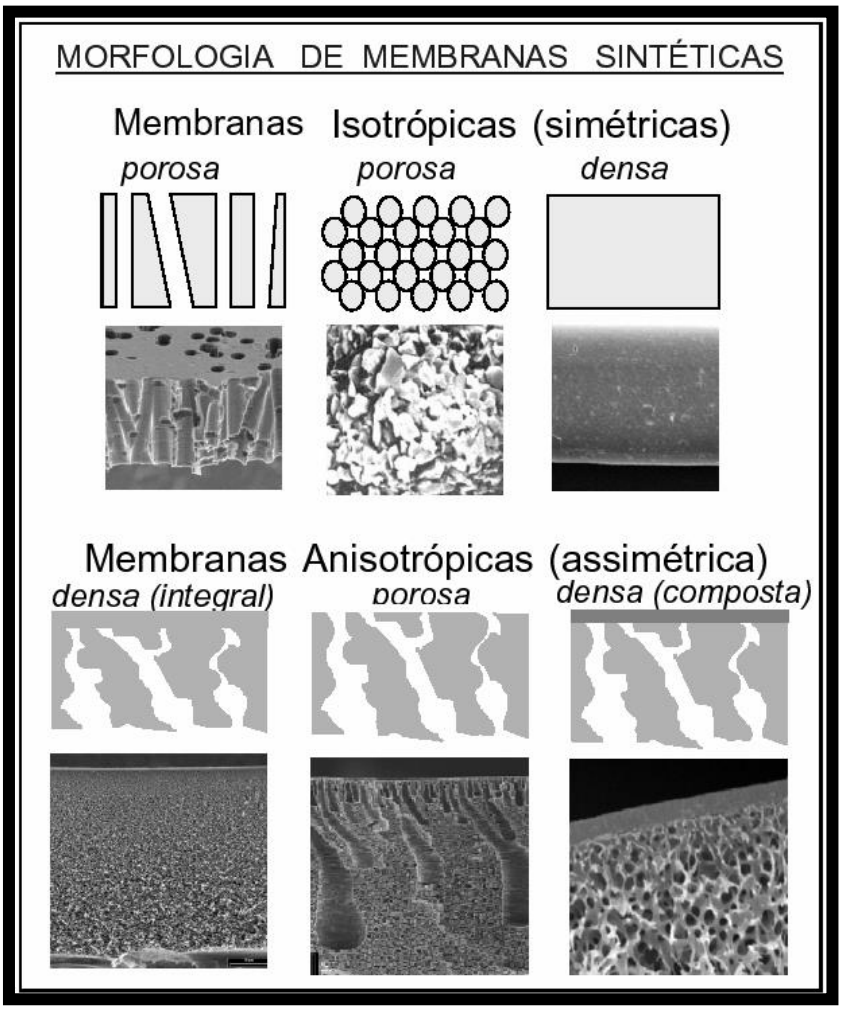

Figura 1. Morfologia da seção transversal de diferentes membranas (HABERT *et al.*, 2006).

De uma forma geral, as membranas sintéticas podem ser classificadas em dois grupos: porosas e densas. As membranas porosas proporcionam resistência mecânica à pele e, portanto, características como, distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura são critérios importantes. Enquanto que as membranas densas proporcionam propriedade de seletividade à membrana logo, o material a ser utilizado na fabricação da membrana, as substâncias a serem separadas e a espessura do filme polimérico são parâmetros fundamentais (CARVALHO, 2011).

Tanto as membranas porosas como as densas, podem ser classificadas quanto à sua estrutura em simétricas ou assimétricas, isto é, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo da sua seção transversal (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas e densidade média dos poros constante ao longo da seção transversal (NUNES e

PEINEMANN, 2001 e CAMELO, 2011).

A membrana assimétrica possui uma região superior muito fina (≈ 1 micrômetro), com poros ou não, chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa de espessura entre 50 e 150 μm, denominada de suporte. As membranas assimétricas são classificadas em: integral ou composta. Membranas assimétricas integrais são fabricadas por um único tipo de material enquanto que, a composta, empregam-se diferentes materiais no preparo de cada região (pele + suporte) (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas compostas são caracterizadas por possuírem uma camada superior muito densa, suportada por uma camada porosa, aonde normalmente é empregado uma membrana simétrica de ultrafiltração (CARVALHO, 2011).

As membranas de ultrafiltração, são normalmente fabricadas de polissulfona ou poli(éter-sulfona) e, essas macromoléculas apresentam elevada resistência mecânica, alto grau de imobilidade molecular, que gera polímeros com elevada rigidez de cadeia, estabilidade dimensional e baixa solubilidade em solventes. Tais características são devido à presença do grupo sulfona que propicia alta permeabilidade às membranas (ALVES, 2006).

A camada seletiva presente nas membranas de nanofiltração pode ser composta por polímeros tais como: acetato de celulose, poliamida aromática (PA), poliuréia/poliamida, polibenzimidazol, polipiperazinamida, polifurano, poli(álcool vinílico), polissulfona sulfonada e poli(éter-sulfona) sulfonada (ALVES, 2006 *apud* KOYAMA, 2000).

Este tipo de membrana é normalmente empregado nos processos de osmose inversa (OI) e nanofiltração (PANDA e DE, 2014; HABERT *et al.*, 2006).

A principal vantagem das membranas compostas frente às membranas assimétricas integrais é a possibilidade de utilizar diferentes materiais poliméricos que apresentem distintas características químicas, a fim de otimizar o sistema de filtração e garantir um alto fluxo, rejeição da camada seletiva, alta resistência mecânica e baixa resistência ao fluxo permeado no suporte poroso. Deste modo, as membranas mais utilizadas para a dessulfatação da água do mar são membranas assimétricas compostas pois, são compostas normalmente por um suporte poroso de polissulfona e uma pele de poliamida aromática (LOPES, 2006).

Cheryan (1998), Mulder (2000) e Habert e colaboradores (2006) elucidam as diferenças entre a propriedade de retenção de espécies nas membranas simétricas e assimétricas :

- Membrana Simétrica: A propriedade de retenção é originada em função do tamanho de poro da membrana, ou seja, moléculas que apresentam tamanho de poro superior ao tamanho de poro da membrana são retidas.

- Membrana Assimétrica: A propriedade de retenção é gerada em função do Peso Molecular de Corte (*cut off*) que é definido como sendo o valor da massa molar de uma espécie dissolvida ou em suspensão para o qual a membrana apresenta rejeição superior a 95%.

A composição química e os métodos utilizados no preparo das membranas desenvolvem um papel determinante nas propriedades de transporte (fluxo e rejeição) e resistência à formação de incrustação (CARVALHO, 2005).

Autores salientam que as membranas poliméricas apresentam excelentes valores de fluxo permeado, rejeição a íons bivalentes (ex. sulfato), tolerância à elevadas temperaturas (até 75ºC), variações de pH (2 até 12), resistência ao cloro (até 200mL/L). (CAMELO, 2011 *apud* PETRUS, 1997; CHERYAN, 1998).

3.1.1 Membranas de Poliamida

Membranas de nanofiltração são caracterizadas como membranas compostas e denominada por TFC (*thin film composite*), por possuir uma camada seletiva ultrafina (LOPES, 2006; GORGOJO *et. al.*, 2014).

A figura 2 ilustra a estrutura química de uma poliamida aromática obtida a partir da reação de polimerização interfacial entre cloreto de trimesoíla *(TMC) e* m-fenileno diamina *(MPD)*.

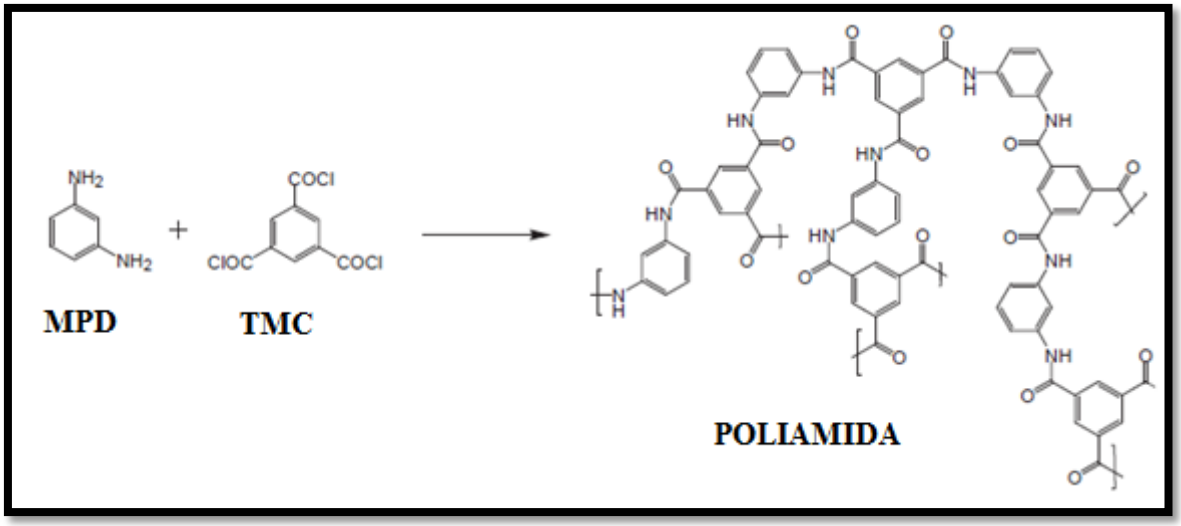

Figura 2. Reação de polimerização interfacial entre cloreto de trimesoíla (TMC) e m-fenileno diamina (*MPD)* para a obtenção de poliamida reticulada (GORGOJO *et al.*, 2014).

De acordo com Figuerêdo:

> As principais características das membranas de nanofiltração é a presença de grupos iônicos fixos, que estão associados aos grupos funcionais presentes na estrutura de PA, que permitem maiores fluxos de permeado em combinação com alta retenção de íons divalentes (FIGUERÊDO, 2012, p.26).

Um dos principais problemas relacionados às membranas de PA é o fenômeno de b*iofouling* sobre a camada seletiva (pele). Industrialmente, há algumas décadas, o fenômeno de bioincrustação vem sendo minimizado através da utilização de agentes biocidas a base de cloro na água de alimentação (LOPES, 2006), mas embora o mesmo seja eficiente na inibição dos micro-organismos, ele acarreta problemas na estrutura polimérica da PA, modificando as propriedades físicas e químicas da membrana, reduzindo ou diminuindo seu desempenho. Biocidas a base de hipoclorito leva a degradação oxidativa da PA através da reação de N-halodesidrogenação, onde ocorre a introdução de cloro no anel aromático da cadeia carbônica (LI *et al.*, 2014 *apud* KANG *et al.*, 2007; BUCH *et al.*, 2008).

A figura 3 exibe a reação de N-halodesidrogenação da PA e é importante ressaltar que está cadeia polimérica apresenta estrutura amorfa (LOPES, 2006).

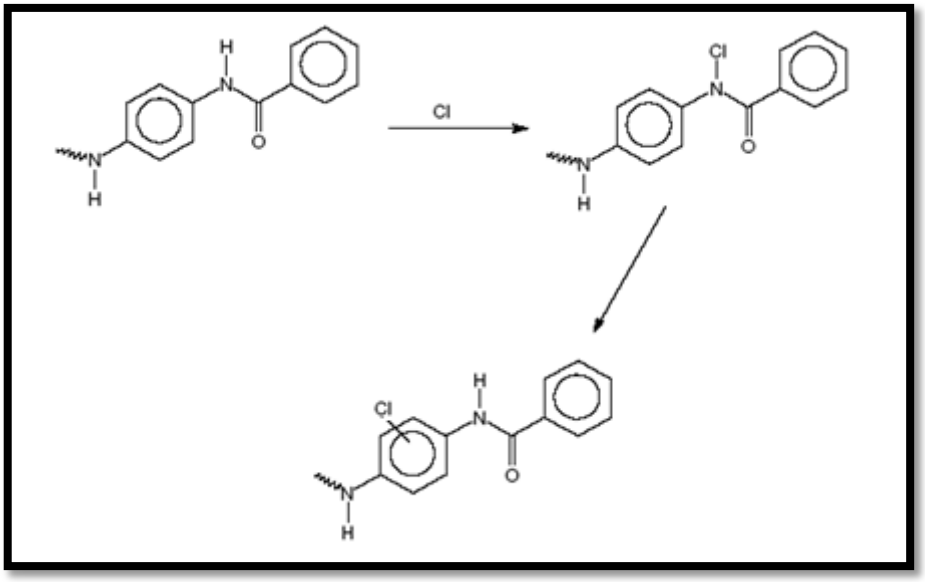

Figura 3. Reação de oxidação da poliamida (LOPES *apud* AVLONITIS *et al.*, 1992).

Diversos autores, buscando aperfeiçoar as propriedades das membranas de PA e garantir um melhor desempenho nos PSM, têm testado a incorporação de materiais inorgânicos na camada seletiva procurando reduzir os impactos originados pelo fenômeno de incrustação na superfície polimérica (GORGOJO *et al.*, 2014; SEMIÃO *et al.*, 2013 *apud* BA *et al.*, 2010; VROUWENVELDER *et al.*, 2008).

Dentre os elementos químicos com propriedades bactericidas tem sido utilizado na forma de nanopartículas: cobre, zinco, titânio (TiO_2), SiO_2, zeolita e prata (LI *et al.*, 2014; MATIN *et al.*, 2011; LIU *et al.*,2013; ISLOOR *et al.*, 2013; KANG e CAO, 2012).

A adição de partículas inorgânicas na estrutura das membranas (Figura 4) tem apresentado inúmeras características atrativas, tais como: aumento da permeabilidade e fixação de agente anti-incrustante na superfície da membrana (KANG e CAO, 2012).

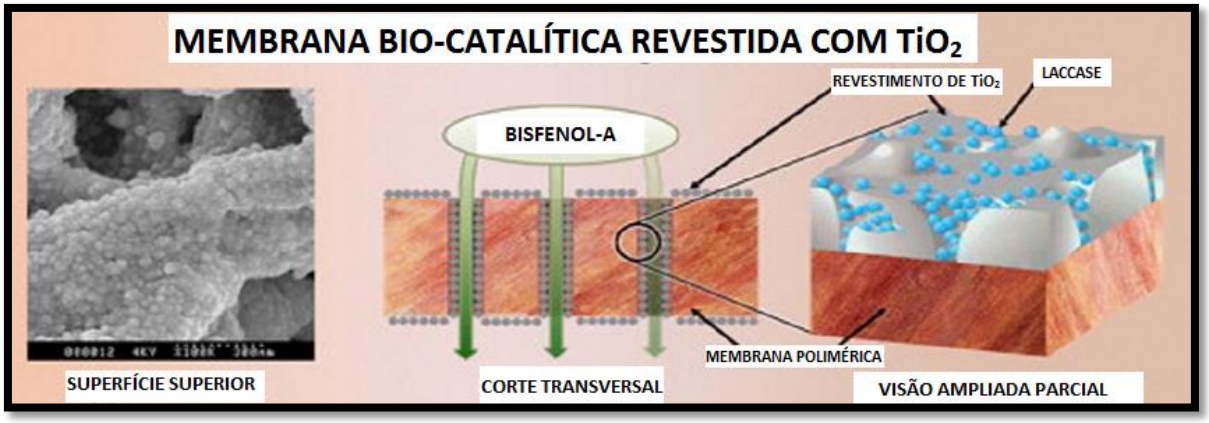

Figura 4. Representação de membrana com óxido de titânio incorporado na camada seletiva (HOU *et al.*, 2014).

A fixação de nanopartículas de TiO_2 em membranas de PA, que apresentam grupos funcionais carboxilas (COOH) na sua superfície, pode ser obtida através de dois mecanismos (KWAK et al., 2001):

- Ligação com os dois átomos de oxigênio presentes no grupo carboxilato (COO^-) via coordenação bidentada dos cátions Ti^{4+};
- Formação de ponte de hidrogênio entre o grupo carbonila e o grupo hidroxila do TiO_2;

3.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Nas últimas décadas, o PSM têm se mostrado em constante crescimento e desenvolvimento em vários campos de aplicações e podem ser utilizados para concentração, purificação ou separação de espécies químicas existentes no fluido de alimentação quando transportado através de membranas semipermeáveis (RAMOS, 2008). Na Figura 5 é apresentada a representação esquemática de PSM.

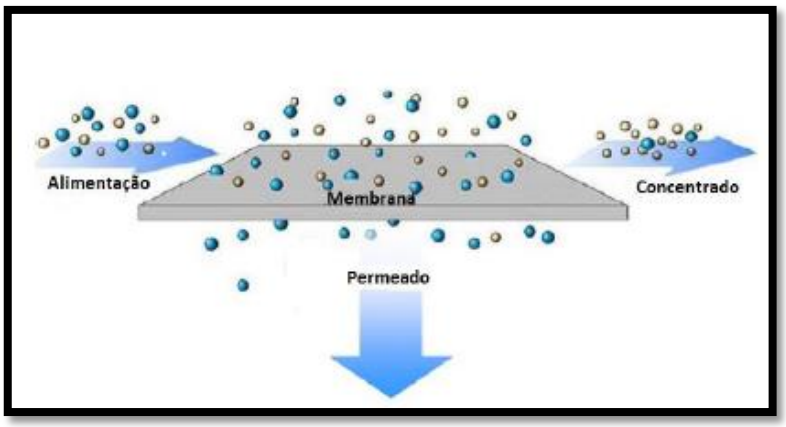

Figura 5. Representação esquemática de processos de separação por membranas com fluxo tangencial (SCHMELING *et al.*, 2010).

Esta tecnologia surgiu mais fortemente em meados do século XX como uma alternativa promissora para contribuir com os processos clássicos de separação, tais como: destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente e outros. De acordo com Ravanchi e colaboradores (2009), o PSM em comparação com os processos clássicos citados anteriormente, pode ser uma alternativa que oferece um sistema de operação mais acessível, com operações simplificadas, de baixo custo de manutenção, baixo consumo de energia e facilidades de *scale-up*.

Os PSM são normalmente diferenciados em função da natureza da força motriz aplicada ao sistema e em função das características químicas e morfológicas da membrana utilizada. Os PSM que utilizam a pressão como força motriz são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI), nanofiltração (NF) (VIDAL, 2006; MARTÍN *et al.*, 2014). Abaixo estão listadas as principais características dos PSM:

- Tipo de material utilizado na fabricação das membranas;
- Natureza da força motriz;
- Mecanismo de separação: convecção ou difusão;
- Tamanho de poros;

Tendo em vista que os potenciais químicos são em função da temperatura, pressão e concentração, $\mu = \mu\,(T, P, C_l)$, e que normalmente os PSM ocorrem à temperatura constante, tanto os gradientes de pressão quanto de concentração podem ser utilizados como força motriz no transporte de uma ou várias espécies através da membrana (RAVANCHI *et al.*, 2009).

Para um sistema isotérmico, a expressão matemática que expressa o potencial químico de um componente i em uma mistura é dado por (ALVES, 2006):

$$\mu_{\boldsymbol{i}} = \mu_{\mathbf{0}} + RTlnc_i + V_iP \qquad \text{equação (1)}$$

Onde:

μ_i = potencial químico do componente i

μ_0 = potencial químico de referência

R = constante universal dos gases

V_i = volume molar do componente

Nos PSM geram-se duas correntes distintas, o permeado que é caracterizado como o fluido que passou pela membrana, e o concentrado, constituído por partículas com tamanho superior ao tamanho de poros da membrana e que consequentemente não atravessaram a membrana (CHERYAN, 1998; ORDÓNEZ, 2005).

A Figura 6 a seguir, ilustra as principais características dos PSM que utilizam a gradiente de pressão como força motriz.

	MF	UF	NF	OI
FORÇA-MOTRIZ	Pressão hidrostática	Pressão hidrostática	Pressão hidrostática	Pressão hidrostática
PRESSÃO APLICADA	< 2 bar	1 - 10 bar	5 - 35 bar	15 - 150 bar
MECANISMO DE SEPARAÇÃO	Exclusão pelo tamanho	Exclusão pelo tamanho	Exclusão Solução/difusão	Solução/difusão
ESTRUTURA	Assimétrica Simétrica	Assimétrica	Assimétrica	Assimétrica
TIPO DE MEMBRANAS	Porosas (macroporos)	Porosas (mesoporos)	Densas Nanoporos	Densas
TAMANHO DOS POROS	0,05 - 10 µm	0,001 - 0,1 µm	< 0,002 µm	< 0,002 µm
CUT-OFF MOLECULAR	> 100 000 Da	10 000 - 100 000 Da	200 - 1000 Da	50 - 150 Da
ESPESSURA DA MEMBRANA	10 - 150 µm	150 - 250 µm	150 µm	150 µm
ESPESSURA DA CAMADA SUPERFICIAL	N/A	1 µm	1 µm	1 µm
FLUXO DE PERMEADO ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)	> 50	10 - 50	1,4 - 12	0,05 - 1,4
TIPO DE MÓDULO	Fibra oca Tubular Espiral	Fibra oca Tubular	Fibra oca Espiral	Fibra oca Espiral
CONFIGURAÇÃO HIDRÁULICA	*Dead-end* *Cross flow*	*Dead-end* *Cross flow*	*Cross flow*	*Cross flow*

Figura 6. Características dos PSM que utilizam pressão como força motriz (BRACEIRO, 2014).

É importante ressaltar que à medida que o tamanho de poros da membrana é cada vez menor, é necessário a aplicação de uma pressão ainda maior para que se obtenha um fluxo permeável viável de uma fase para outra, e maiores espécies químicas e biológicas sejam retidas.

Para a dessulfatação da água do mar, membranas de NF são requeridas, uma vez que permeia pela membrana apenas água, sais monovalentes e compostos de baixa massa molar, resultando na retenção dos íons sulfatos presentes na água do mar. De acordo com Mulder (1991), a rejeição de sulfato nas membranas de nanofiltração é superior a 99%.

Os PSM têm sido aplicados em vários setores da indústria química, alimentícia, farmacêutica, na área da biotecnologia, na medicina e em tratamentos de águas industriais e de abastecimento. Na tabela 1 são apresentadas as principais aplicações dos PSM.

Tabela 1. Principais aplicações dos PSM que utilizam a pressão como força motriz.

Processo	Aplicações
Microfiltração	• Esterilização bacteriana • Clarificação de vinhos • Concentração de células • Oxigenação do sangue
Ultrafiltração	• Fracionamento e concentração de proteínas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
Nanofiltração	• Purificação de enzimas • Dessulfatação da água do mar
Osmose Inversa	• Dessalinização de águas • Concentração de suco de frutas • Desmineralização de águas

HABERT *et al.*, 2006

Diante da variedade de aplicações do PSM e das inúmeras vantagens ambientais e econômicas, diversos setores industriais têm privilegiado essa tecnologia.

A figura 7 mostra a estimativa da demanda de membranas do ano de 1997 até 2017.

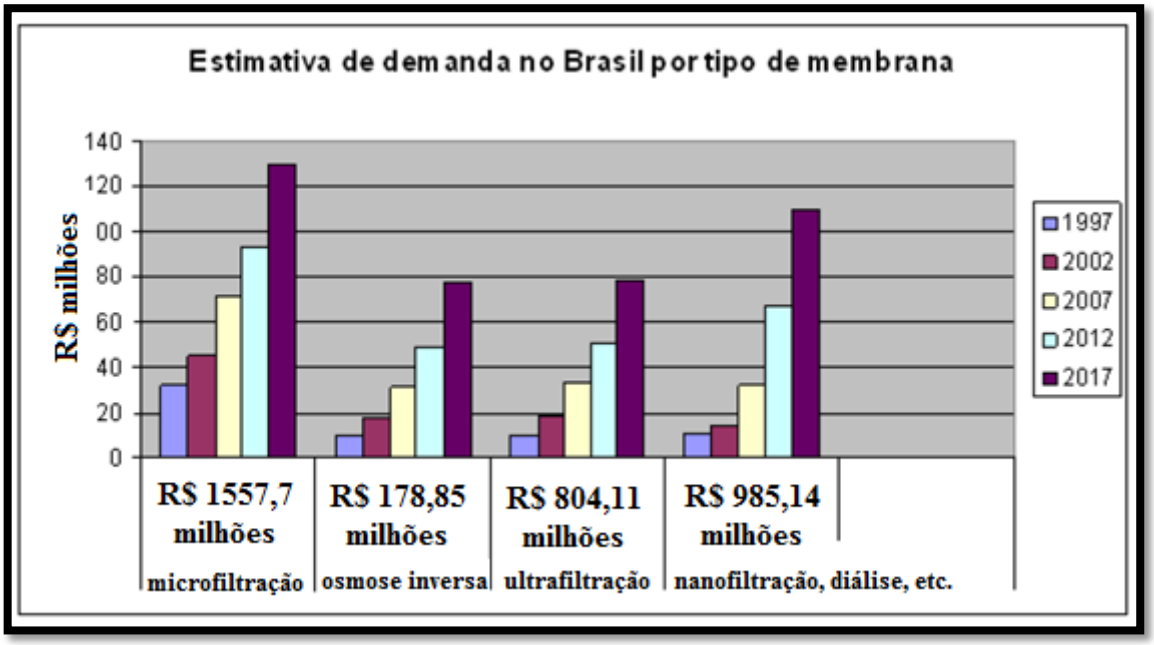

Figura 7. Estimativa da demanda por importação de membranas até 2017 (Adaptado de ATKINSON, 2002).

Atkinson (2002), apresentou um estudo no qual ressaltou que existe uma estimativa por uma demanda crescente de membranas de todos os tipos no Brasil, podendo alcançar aproximadamente 42% da demanda de toda a América. No entanto, apesar da crescente demanda, o Brasil ainda não produz membranas, sendo necessário a importação da mesma.

3.3 MODOS DE OPERAÇÃO DOS PSM

Os processos de separação por membranas podem ser conduzidos utilizando dois tipos de filtração: Filtração frontal (conhecida por *dead-end*) e filtração tangencial, como (*crossflow*). Ambos os processos estão relacionados com a direção do fluxo em relação à membrana.

De acordo com Alves,

> Os PSM são processos hidrodinâmicos onde a vazão volumétrica do fluido é diretamente proporcional a um gradiente de pressão transversal ao meio filtrante, e inversamente proporcional à resistência ao escoamento imposta pela conectividade, tortuosidade, tamanho médio dos poros e torta de filtração gerada no decorrer da operação (ALVES, 2006, p.27).

Na configuração frontal, a filtração se dá perpendicularmente à membrana, como pode ser observado na figura 8 e que com o decorrer do processo percebe-se uma redução do fluxo permeado, devido à formação de uma camada superficial na membrana conhecida como "torta de filtro". A torta de filtro é a deposição de material orgânico ou inorgânico propiciando um aumento da resistência à transferência de massa, devido a ocorrência do fenômeno de polarização por concentração (MULDER, 2000).

Na filtração tangencial, o fluido a ser tratado é alimentado de forma paralela à superfície da membrana, minimizando o acúmulo de materiais na superfície da membrana e garantindo maior eficiência no PSM (MULDER, 2000; BAKER, 2004; HABERT *et al.*, 2006)

Segundo Malack e Andreson:

> A formação de "torta" é limitada ou quase completamente suprimida devido ao efeito de arraste gerado pela velocidade tangencial quando o sistema de filtração é operado em escoamento tangencial (MALACK e ANDRESON, 1996, p.59).

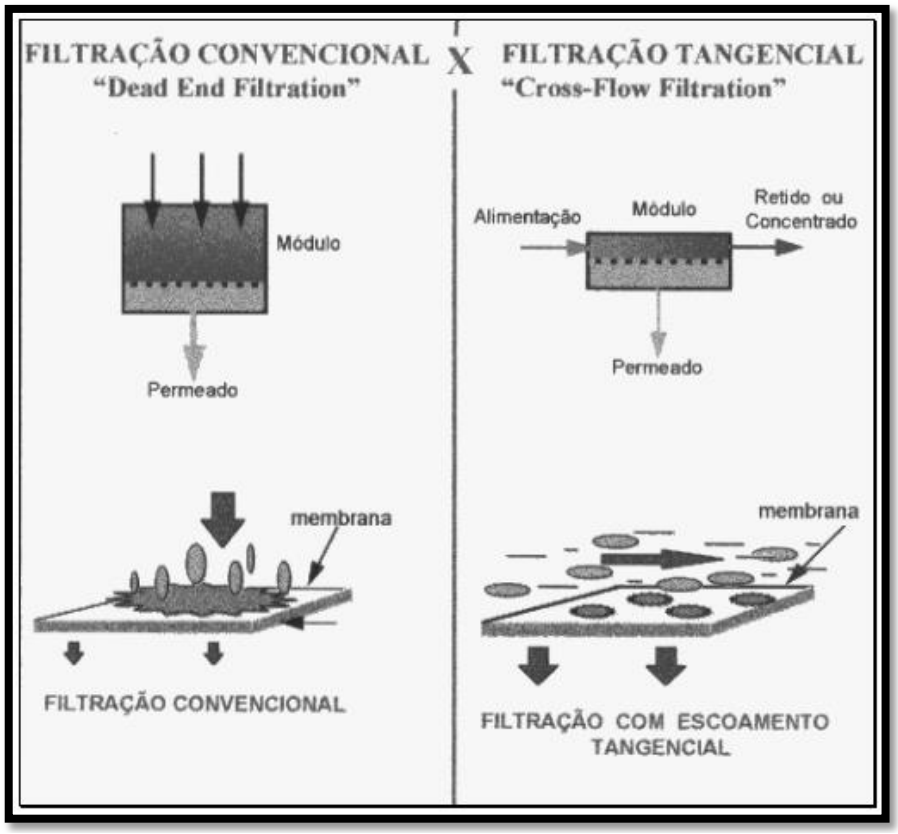

Figura 8. Modelo esquemático das diferentes formas de processo de separação por membranas (HABERT *et al.*, 2006).

Desta forma, a eficiência da condução de uma ou várias espécies através da membrana irá depender do tipo de filtração utilizada no PSM, visto que o transporte das espécies químicas presentes no fluido pode ser realizado por diferentes mecanismos: difusão ou convecção (RAVANCHI *et al.*, 2009; HABERT *et al.*, 2006).

A difusão é caracterizada como a transferência de partículas ou íons do local de maior concentração para o de menor concentração até o estabelecimento do equilíbrio, impulsionada pelo gradiente de concentraç. Enquanto que, a convecção é definida como a transferência de massa de uma solução, pelo movimento do fluido.

3.4 NANOFILTRAÇÃO

O processo de nanofiltração surgiu em 1988, e as primeiras aplicações foram descritas por ERIKSSON, 1988; CONLON e MCCLELLAN, 1989.

A nanofiltração é uma tecnologia de membranas que apresenta características intermediárias entre a UF e OI, e é definida como sendo uma membrana composta por um

material polimérico sintético com tamanho de poro entre 0,001-0,005μm, e que apresenta a propriedade de separar solutos com um peso molecular de corte (PMC) da ordem de 200-1000 Dalton, de espécies carregadas ou neutras (SHIRLEY *et al.*, 2014).

As membranas de nanofiltração quando em contato com a água do mar são rapidamente carregadas, devido à dissociação dos grupos funcionais na superfície polimérica ou a adsorção de solutos carregados (MOHAMMAD *et al.*, 2015). A nanofiltração é eficaz na separação de sais inorgânicos e de pequenas moléculas orgânicas, apresentando rejeição em torno de 99% a íons polivalentes (SO_4^{2-}), 70% a íons monovalentes (Cl^-) e 90% a compostos orgânicos (CAMELO, 2011).

As transferências das espécies nas membranas de nanofiltração ocorrem através de dois mecanismos: Interações eletrostáticas ou tamanho dos poros. Sendo assim, considera-se que tanto a carga das espécies quanto o tamanho dos poros são parâmetros fundamentais no PSM que utilizam membranas de NF (ERIKSSON, 1998). De acordo com Childress e Elimelech (2000), soluções com moléculas neutras, o mecanismo de separação dominante é pelo tamanho molecular, enquanto que em soluções com moléculas carregadas, a separação é via interações eletrostáticas.

Desta forma, é importante ressaltar que as interações eletrostáticas, o tamanho dos poros das membranas e o peso molecular dos solutos e íons em solução, influenciam fortemente os valores de fluxo e rejeição das membranas (SHIRLEY *et al.*, 2014 *apud* BRUGGEN *et al.*, 1999; MUSBAH *et al.*, 2013; BOWEN e WELFOOT, 2002).

O desempenho de membranas de nanofiltração, na dessulfatação da água do mar, é avaliado através do fluxo permeado e do percentual de rejeição de sulfato ao longo do tempo. Normalmente, este desempenho é influenciado pelas características físico-químicas da água de alimentação, composição da membrana polimérica e pelas condições utilizadas no sistema de permeação.

Camelo, 2011 comenta que as condições operacionais para a aplicação industrial de membranas de nanofiltração são:

- Pressão entre 5 a 20 atm;
- pH entre 2 e 11;
- Temperatura até 55ºC;

- PMC de 200 a 1000 Dalton;

A figura 9 apresenta a porcentagem de artigos publicados na área de nanofiltração de 2008 até 2015.

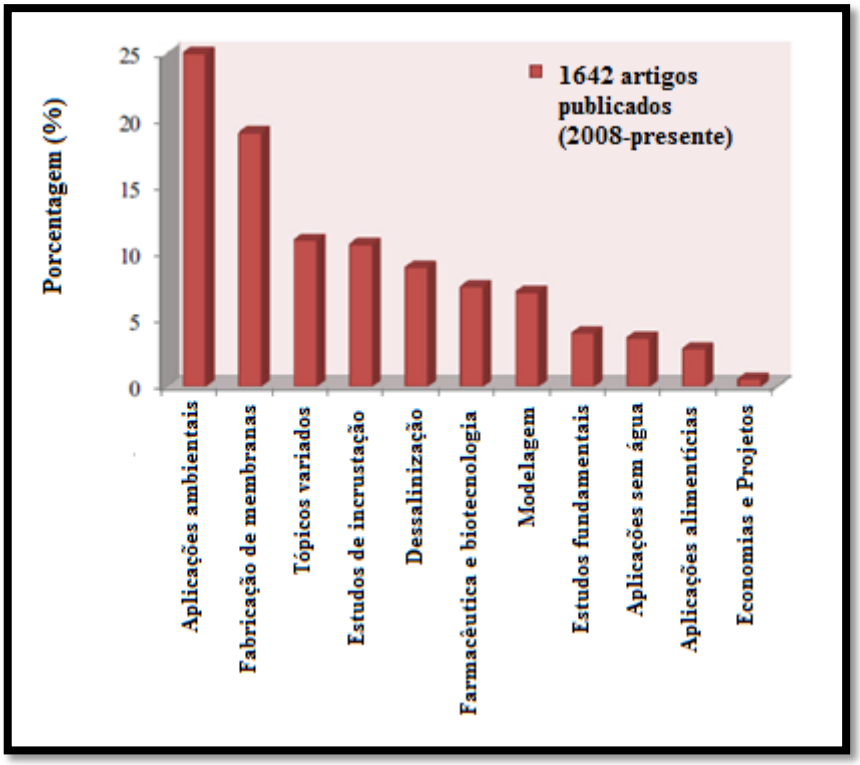

Figura 9. Porcentagem de artigos publicados na área de nanofiltração do ano de 2008 até 2015 (Adaptado de MOHAMMAD *et al.*, 2015).

Devido aos inúmeros avanços tecnológicos e aplicações na área de PSM, diversos autores têm enfatizado seus estudos no campo de membranas de NF buscando aperfeiçoá-las e garantir melhores características de transporte e seletividade. Desta forma, de 2008 até o presente momento, cerca de 1.642 *papers* foram publicados em todas as áreas de aplicação de membranas de nanofiltração, demonstrando que as maiores porcentagens de publicações foram voltadas para a área de aplicação ambiental e fabricação de membranas, onde o intuito é a busca por melhores propriedades de transporte e rejeição. Na área de incrustação, detecta-se cerca de 12% de publicações relativas ao total.

3.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DO MAR

A água do mar apresenta uma grande variedade de elementos químicos e de acordo com Jones (1999), é composta por 96,7 % de água (H_2O) e 3,3% de sais dissolvidos.

Como ilustrado na figura 10, cerca de 99% dos sólidos dissolvidos na água do mar são formados apenas por 6 íons (Cl^-, Na^+, SO_4^-, Mg^{2+}, Ca^{2+} e K^+) e tão somente o cloreto de sódio (NaCl) já representa cerca de 85%.Dentre os outros elementos químicos apontados na figura abaixo, estão presentes os nutrientes essenciais para a vida marinha, gases dissolvidos, compostos orgânicos e elementos traços (GOMES e CLAVICO, 2005).

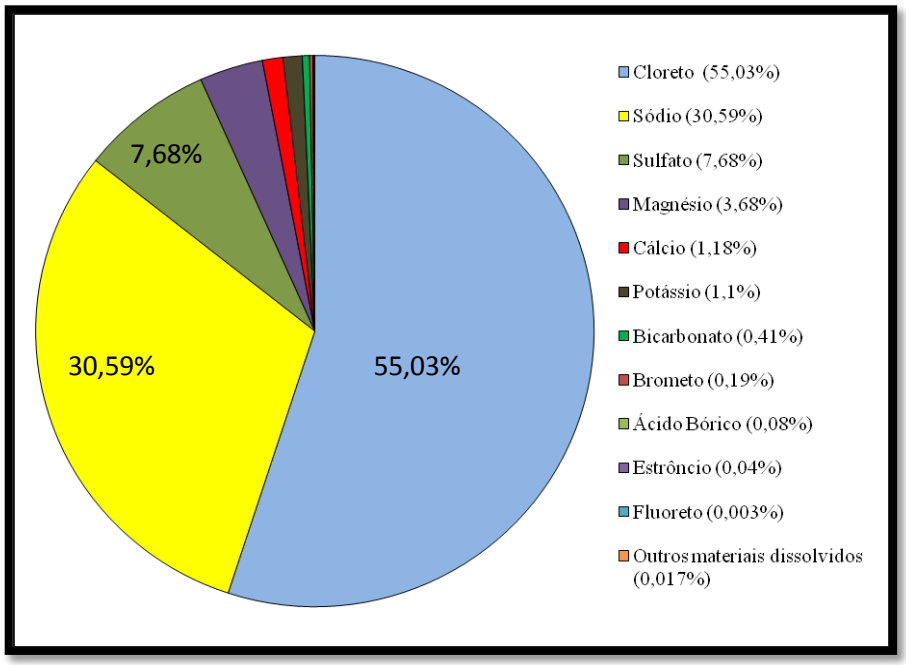

Figura 10. Principais sais presentes na água do mar (CASTRO e HUBER, 2012).

A água do mar de todo o planeta terra possui uma salinidade em torno de 35g/L, e apresenta uma pequena variação de acordo com as condições ambientais de cada região. Castro e Huber (2012) relataram em seu livro que esta pequena variação refere-se somente aos íons de baixa concentração e que os íons cloreto, sódio e sulfato permaneciam constantes mesmo se a concentração de sal apresentar variação de um lugar para o outro.

3.5.1 Dessulfatação da Água do Mar para Posterior Injeção nos Poços O*ffshore*.

O petróleo presente nos poços *offshore* é formado a partir da deposição de uma grande quantidade de organismos animais e vegetais em rochas sedimentadas armazenadas no fundo de mares e lagos, e segundo Santos (2007), “essa massa formada é recoberta por soterramentos contínuos ocorrentes ao longo do tempo”.

Para que ocorra a formação do petróleo, é necessário que além da deposição de matéria orgânica e transformações termoquímicas, processos bacterianos e reações químicas ocorram no meio (GURGEL *et al.*, 2013).

Juntamente com a formação do petróleo ocorre à produção da água de formação, que apresenta em sua composição química bário, estrôncio, cálcio, sódio, cloreto e etc.

A água de formação pode alcançar cerca de 90% do volume total extraído dos reservatórios de petróleo no período final de produção (ANDRADE, 2009 *apud* RAY e ENGELHARDT, 1992).

A injeção de água do mar nos poços *offshore* é um método de recuperação convencional utilizado para a extração do petróleo nas plataformas cujo o reservatório não é muito eficiente. No entanto, a principal deficiência deste método é que a injeção de água com elevada concentração de sulfato pode gerar uma reação com a água de formação presente nos poços, originando sérios problemas de incrustação nas tubulações e reduzindo a recuperação de petróleo naquele poço (SU *et al.*, 2012).

Desta forma, diante da composição química altamente complexa da água do mar e principalmente devido ao elevado teor de sulfato presente, é fundamental que ocorra um tratamento para a remoção do sulfato antes de sua injeção no poço de petróleo. Portanto, praticamente todas as plataformas são projetadas para a utilização de membranas de nanofiltração a fim de preparar a água de injeção e consequentemente, aumentar a produção de petróleo (< http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?action=detalhe&id=853&revista=n62> Acessado em: 10/04/2015).

A figura a seguir ilustra uma unidade de remoção de sulfato utilizada nas plataformas. É importante ressaltar que está unidade é constituída de diversas etapas a fim de diminuir os problemas de incrustações nas superfícies das membranas de nanofiltração. Dentre as principais etapas que antecedem a remoção de sulfato, ressalta-se a filtração e a adição de biocida e anti-incrustante.

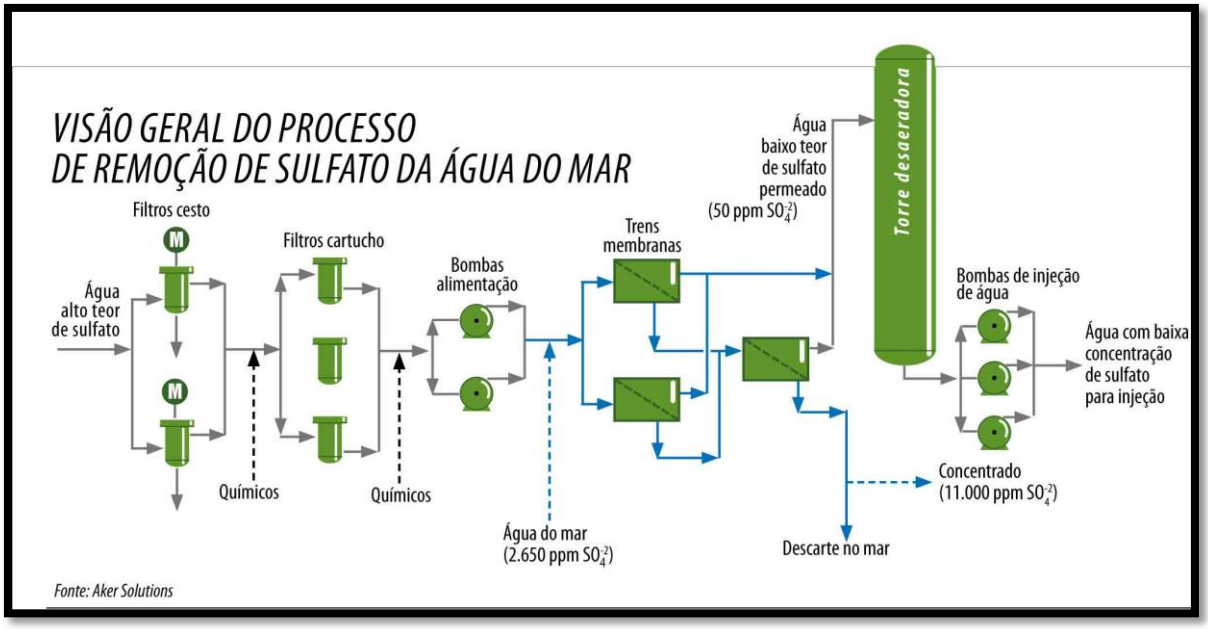

Figura 11. Unidade de remoção de sulfato (<http://www.quimica.com.br/pquimica/10896/ > Acessado em: 03/05/2015).

A dessulfatação da água do mar é uma alternativa bastante promissora na redução dos problemas relacionados à corrosão e incrustações nos poços de petróleo. O uso desta tecnologia tem sido investigado desde 1980 e o pioneiro a utilizar este processo foi *Marathon Oil na Brae Field*. A nanofiltração pode reduzir em até aproximadamente 8 vezes a quantidade de sulfato presente na água do mar (SU *et al.*, 2012).

Existem inúmeros benefícios na remoção de sulfato da água de injeção, dentre eles é importante destacar (ALVES, 2006):

- Diminuir os problemas ocorrentes de incrustações inorgânicas devido à reação do sulfato com o excesso de bário e estrôncio presentes no reservatório;
- Prevenir a acidificação do reservatório. Nos reservatórios de petróleo existe a presença de bactérias de redutoras de sulfato (BRS) que utilizam o sulfato como aceptor final de elétrons, reduzindo o sulfato a sulfeto por atividade metabólica e, posteriormente, estes íons sulfetos são convertidos a gás sulfídrico (H_2S). Dentre os prejuízos ocorrentes da acidificação do meio ressalta-se: Diminuição do valor de refino dos gases e óleos; aumento do custo operacional de extração devido à corrosão dos equipamentos;
- Preservação da salinidade da água de injeção; Devido às membranas de nanofiltração serem seletivas a íons sulfatos e permitirem a passagem de íons cloreto, sódio e

magnésio, é possível conservar a salinidade e garantir que as “argilas de formação” permaneçam estáveis;

De acordo com Andrade:

> As incrustações podem causar problemas como perda de pressão, diminuição do escoamento da produção e maior consumo de energia (ANDRADE, 2009, p.1).

3.6 INCRUSTAÇÃO

As incrustações são fenômenos ocasionados pela deposição ou adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos na superfície da membrana ocasionando o bloqueio dos poros e conseqüentemente, alteração no desempenho da membrana (SAEKI *et al.*, 2013). De acordo com Peig (2011) *apud* AWWA (1998), a formação de incrustações na superfície e interior dos poros das membranas são um dos fenômenos mais significantes e complexos, e ocasionam inúmeros problemas durante o PSM, tais como: Alta demanda energética para compensar a redução do fluxo; Redução do tempo de vida útil das membranas;

A ocorrência de incrustação em membranas é inevitável e influenciada principalmente por propriedades físico-químicas da superfície da membrana (hidrofilicidade, rugosidade, polarização de concentração e carga eletrostática) (KANG e CAO, 2012 *apud* LOUIE *et al.*, 2006; SUBRAMANI e HOEK, 2008; YU *et al.*,2013), condição de alimentação (frontal ou tangencial), características do soluto e condições de operação. A figura 12 apresenta os principais fatores que afetam a formação de incrustação na superfície das membranas poliméricas.

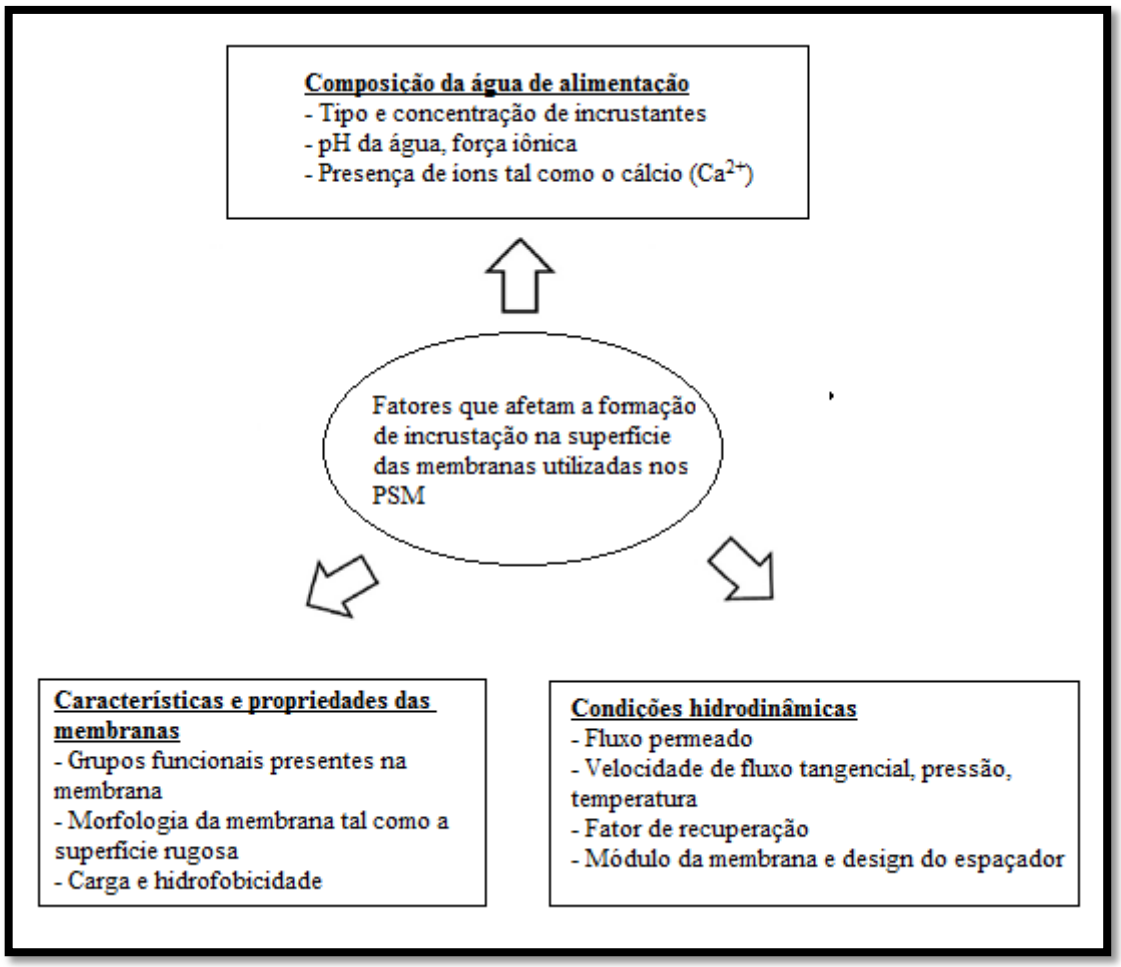

Figura 12. Fatores que afetam a formação de incrustação na superfície das membranas poliméricas (Adaptado de TANG *et al.*, 2011).

A figura 13 apresenta um gráfico que correlaciona o fluxo permeado de uma solução em função do tempo utilizando um sistema à pressão constante. Observa-se um decaimento exponencial, que está correlacionado com a formação da camada de polarização de concentração na superfície da membrana. Nota-se em seguida um declínio significativo do fluxo que é resultante da formação da denominada torta de filtro (deposição de solutos sobre a superfície da membrana que atuam como uma membrana secundária (ERSAHIN *et al.*, 2012), adesão de células e posterior formação de biofilme.

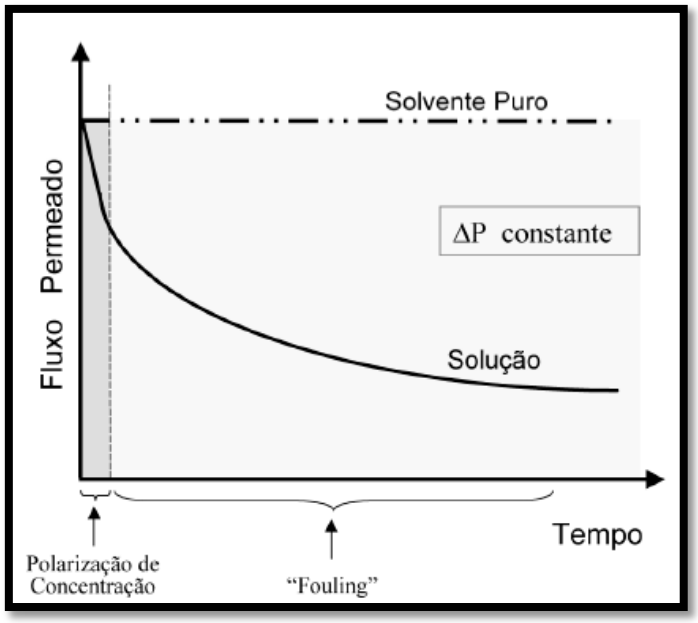

Figura 13. Variação do fluxo permeado com o tempo no processo de separação por membrana operado com escoamento tangencial (HABERT *et al.*, 2006).

Como comentado anteriormente, a formação de incrustação na superfície das membranas é um dos maiores problemas encontrados nos PSM e podem ser oriundas de vários tipos (HOU *et al.*, 2014, KANG e CAO, 2012 e MATIN *et al.*, 2011 apud VROUWENVELDER *et al.*, 2006):

- Microbiológica: Bioincrustação, adesão e acumulação de micro-organismos e formação de biofilme;
- Incrustação Orgânica: Deposição de substâncias orgânicas. (ex: Matéria orgânica natural, ácido húmico, proteína, etc);
- Incrustação Inorgânica: Deposição de precipitados de materiais inorgânicos (ex: (Precipitado de hidróxido de metal e carbonatos);
- Incrustação Coloidal: Deposição de partículas suspensas (ex: sílica, detritos, substância húmica particulada, etc);

Camelo e outros autores afirmam que:

> Há uma preocupação constante na procura de soluções para atenuar a diminuição do *fouling* de forma a viabilizar economicamente a aplicação desta tecnologia em escala industrial (CAMELO 2011 p.23 *apud* NOORDMAN *et al.*, 2003; XU *et al.*, 2004; MARCOS *et al.*, 2009).

As incrustações podem ser classificadas em dois grandes grupos: Reversíveis e Irreversíveis e originadas por compostos químicos ou biológicos. As incrustações químicas

são oriundas de material particulado (sólidos suspensos), sais inorgânicos e compostos orgânicos e naturais. As incrustações biológicas são originárias da formação de um biofilme microbiano na superfície da membrana.

3.6.1 Polarização de Concentração

"A polarização de concentração é um acontecimento inerente a todo PSM" (COSTA, 2009).

Segundo Mulder (1987), o fenômeno de polarização de concentração pode ser explicado devido ao aumento da concentração de soluto com menor permeabilidade na interface membrana/solução, uma vez que no PSM o fluxo permeia seletivamente pela membrana e os solutos com menor permeabilidade tendem a se concentrar na superfície da membrana.

De acordo com a literatura, nos PSM, devido à presença de solutos de alto e baixo PMC nos fluidos, sempre ocorrerá um aumento da concentração das espécies retidas com maior tamanho de poro na superfície da membrana logo nas primeiras horas de processo, provocando uma resistência adicional ao transporte através da membrana (VASAN e FIELD, 2006; MULDER, 1996).

De acordo com Lopes:

> Com a ocorrência do fenômeno de polarização de concentração, ocorre um aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana, o que diminui a força motriz aplicada para a separação e, consequentemente, reduz o fluxo do solvente (LOPES, 2006 p.14).

3.6.2 Incrustação Inorgânica

A incrustação inorgânica é caracterizada como a formação de uma camada mineral sobre a superfície da membrana, e ocorre devido ao aumento da concentração de um ou mais sais inorgânicos presentes no fluido de alimentação para além dos seus limites de solubilidade, o que faz que os mesmos se precipitem sobre a superfície polimérica formando cristais (SHIRLEY *et al.*,,2014 *apud* BAKER, 1996;VAN DE LISDONK *et al.*, 2000).

Dentre os principais causadores deste fenômeno encontram-se os íons bivalentes (sílica, cálcio, bário, magnésio e ferro) que tornam-se insolúveis na presença de fosfato, carbonato e sulfato no meio reacional (SHEIKHOLESLAMI e BRIGHT, 2002).

Huang e colaboradores (2010) testaram quatro membranas com diferentes rugosidades e concluíram que quanto maior a rugosidade polimérica, maior é a deposição de cristais e partículas na superfície da membrana e consequentemente, a redução do fluxo permeado.

3.6.3 Incrustação Orgânica e Biológica

Os compostos orgânicos presentes na água de alimentação são adsorvidos e depositados na superfície da membrana, alterando as propriedades superficiais da membrana (hidrofobicidade e carga) e corroborando para a redução do fluxo permeado. Uma das principais funções desses compostos na superfície polimérica é atuar como nutrientes para os micro-organismos presentes no fluido do processo e levar a formação de biofilme.

A bioincrustação advém do acúmulo e adsorção de micro-organismos e substância polimérica extracelular (EPS) na superfície da membrana (LOPES, 2006). As incrustações biológicas inicialmente são influenciadas por fatores tais como: hidrodinâmica, característica química da solução de alimentação, característica das propriedades de superfície da membrana e da célula, interações eletrostáticas (SUBRAMANI *et al.*, 2009; KOCHKODAN e HILAL, 2014) e são ocasionadas por uma heterogeneidade de comunidades microbianas (algas, bactérias, fungos, fragmentos celulares) que incluem micro-organismos vivos ou mortos, células formadores de biofilme e nutrientes para o crescimento e proliferação desses organismos (LEE *et al.*, 2010).

Este fenômeno pode ser analisado através de medições do potencial zeta (ζ) e ângulo de contato (AC), e estas propriedades superficiais apresentam um papel fundamental no processo de formação do biofilme, uma vez que, tais fatores corroboram para um aumento do fenômeno de bioincrustação (SEMIÃO *et al.*, 2013).

Segundo FIGUERÊDO, 2012 *apud* VERÍSSIMO *et al.*, 2006; NANDA *et al*, 2010:

> O potencial zeta fornece informações sobre a carga superficial da membrana e a distribuição de cargas dentro da dupla camada elétrica em diferentes pH, pois o pH afeta a seletividade da membrana devido à protonação e desprotonação do grupo funcional da camada seletiva.

Os biofilmes atuam como uma membrana secundária (MATIN *et al.*, 2011), e acarretam inúmeras implicações ao processo através de dois mecanismos distintos: **1º.** Células bacterianas mortas formam uma camada e bloqueiam os poros da membrana impedindo a passagem de íons monovalentes e aumentando consequentemente a pressão osmótica na superfície da membrana; **2º.** As células viáveis junto com o EPS excretado pela mesma formam incrustações biológicas na superfície da membrana aumentando a resistência hidráulica do processo (HERZBERG e ELIMELECH, 2007).

FLEMMING e SCHAULE, 1988 afirmam que:

> Poucos minutos são necessários para ocorrer à primeira adesão irreversível de células na superfície da membrana e que membranas compostas de poliamida, polisulfona e polietersulfona apresentam uma maior afinidade biológica do que membranas de poliuretano (FLEMMING e SCHAULE, 1988).

Abaixo estão listadas algumas das decorrências do fenômeno de bioincrustação (KHAN *et al.*, 2010 *apud* AHMED *et al.*, 2000 e HUERTAS *et al.*, 2008):

- Declínio do fluxo permeado;
- Aumento da pressão do sistema para garantir o fluxo de uma fase para a outra do sistema;
- Aumento da camada de polarização de concentração;
- Biodegradação da membrana;
- Aumento da passagem de solutos;
- Acréscimo no consumo de energia;
- Baixa rejeição de compostos divalentes;

Membranas poliméricas representam um substrato potencial para micro-organismos heterotróficos e são frequentemente acometidas por uma alteração indesejável nas propriedades estruturais, devido às reações dos produtos gerados durante as atividades metabólicas dos organismos com a superfície polimérica. Este acontecimento é denominado de biodegradação (SHIRLEY *et al.*, 2014; MATIN *et al.*, 2011) e pode ser ocasionada basicamente por dois fatores: Biodegradação química assimilatória, que ocorre quando os micro-organismos utilizam-se dos compostos químicos presentes na composição do material como fonte de nutriente para crescerem e reproduzirem, e a bioincrustação que danifica e altera as propriedades da superfície polimérica, devido a produção de material polimérico

extracelular (EPS) e/ou a adesão de micro-organismos na superfície (MORTON e SURMAN, 1998).

A biodegradação se inicia através da produção de exoenzimas que são responsáveis por quebrar a cadeia polimérica complexa gerando cadeias menores, tais como, oligômeros, dímeros e/ou monômeros que facilmente servirá como fonte de carbono e energia para os micro-organismos presentes no meio reacional. Na presença de oxigênio, os micro-organismos aeróbios degradam a membrana e geram como produto final espécies inorgânicas (CO_2, H_2O ou CH_4). No entanto, sob condições anaeróbicas, os produtos finais da degradação serão biomassa microbiana, ácidos orgânicos, CH_4/H_2S, CO_2 e H_2O (GU, J.D., 2003; LOPES, 2006).

O diagrama esquemático da degradação polimérica pode ser observado na figura 14.

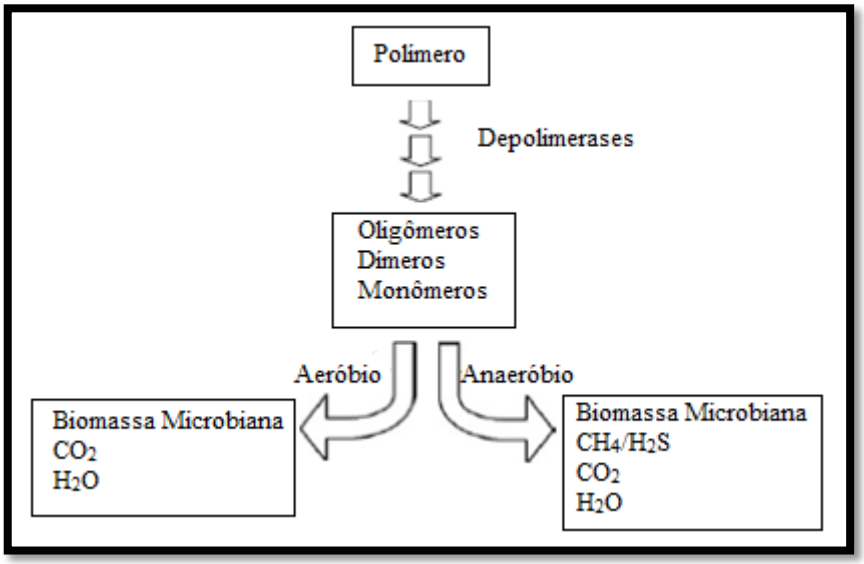

Figura 14. Diagrama esquemático da degradação polimérica sob condições aeróbias e anaeróbias (Adaptado de GU, J.D., 2003).

A formação de incrustação na superfície das membranas faz com que haja um aumento da passagem de solutos (sais inorgânicos) pela superfície seletiva da membrana devido à possível biodegradação da estrutura química da membrana (LI *et al.*, 2014 *apud* ZODROW *et al.*, 2009).

Segundo Schafer *et al.*, 2005 as bactérias e o EPS depositados na superfície da membrana podem causar alterações na camada seletiva da membrana, afetando a propriedade de permeabilidade. Desta forma, inúmeras técnicas para controlar a formação de

bioincrustação e diminuir a degradação da poliamida vêm sendo investigadas (YU *et al.*, 2013). Dentre elas, podemos ressaltar a: utilização de ozônio, bromo, dióxido de cloro e luz ultravioleta (HU *et.al.*, 2005), (VROUWENVELDER *et al.*, 2010), modificação da superfície da membrana com moléculas hidrofílicas (KANG *et al.*, 2007; VAN-WAGNER *et al.*, 2011; RANA e MATSUURA, 2010) e imobilização de nanopartículas de metais (TiO_2 ou Ag) ou enzimas na superfície da membrana podem ser utilizadas (KWAK *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 2007; SAEKI *et al.*, 2013).

3.7 BIOFILME

3.7.1 Estrutura e Composição do Biofilme

Os biofilmes são caracterizados como sendo uma estrutura complexa, heterogênea e dinâmica. Eles são constituídos de uma matriz polimérica de aspecto viscoso aderida a uma superfície sólida composta quase sempre por: micro-organismos, produtos metabólicos (substâncias poliméricas extracelulares-EPS) e canais por onde ocorre a circulação de água e nutrientes (FRANÇA e CRAVO, 2000; VIDELA, 2003).

De uma forma geral, os micro-organismos presentes nestas estruturas variam desde bactérias gram-negativas, bactérias gram-positivas, protozoários, fungos e algas. POULSEN, 1999 descreve em seu estudo que determinadas bactérias, como *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Staphylococcus* e *Bacillus*, têm uma intensa tendência a formarem biofilmes e normalmente a característica morfológica da parede celular destas bactérias formadores de biofilme em membranas são gram-negativas e gram-positivas. A diversidade encontrada nestas estruturas ocorre devido à ampla capacidade dos micro-organismos se colonizarem na superfície e suportarem condições extremas, bem como: mudança de nutrientes presentes no fluido do processo, temperatura entre -12º C e 110ºC e pH entre 0,5 e 13 (IVNITSKY *et al.*, 2010 *apud* LESSEL *et al.*, 1975; CHARACKLIS *et al.*, 1990) .

Todos nutrientes presentes na água de alimentação representa uma fonte potencial de energia para a produção de biomassa, incluindo os micro-organismos mortos através do uso da adição de artifícios externos (adição de produto químico bactericida) (LEE *et al.*, 2010) e a transição das células planctônicas dispersas no fluido do processo para células sésseis aderidas a superfície polimérica ocorre devido a inúmeras características do meio reacional,

tais como: Osmolaridade, pH, diponibilidade de ferro e carbono, tensão de oxigênio e temperatura (HABIMANA *et al.*, 2014) e de acordo com a literatura, as bactérias sésseis encontradas nos biofilmes podem apresentar propriedades diferentes do seu estágio planctônico (COSTA, 2011; HUANG et al., 2008) e com isso, as que se encontram embebidas nos biofilmes são mais resistentes a agentes bactericidas do que as presentes no fluido (BAKER e DUDLEY, 1998).

Sutherland, 2001 descreve a composição da matriz do biofilme:

> A matriz do biofilme é composta por: água até 97%; células microbianas (2-5%); polissacarídeos - homo e heteropolissacarídeos, neutros e polianiônicos (1-2%); proteínas – extracelulares resultante de lises (< 1-2%); DNA e RNA (< 1-2%, células lisadas) e íons ligados e livres.

Diversos autores têm buscado estudar as interações que ocorrem entre as espécies formadoras de biofilme e o substrato durante as etapas de desenvolvimento do biofilme, com o propósito de tentar minimizar os efeitos negativos originados por esse fenômeno nos PSM e minimizar o custo operacional (HOU *et al.*, 2014*apud* BREUGELMAN *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2014).

Ivnitsky e colaboradores (2010) relatam que o declínio do fluxo em membranas de nanofiltração no qual houve a formação de biofilme são acentuadamente maiores do que naquelas que apresentam apenas a presença de células mortas em sua superfície. Tal fato é explicado devido ao aumento da resistência hidráulica gerada pela excreção de material EPS que compõe o biofilme.

A dimensão dos organismos incrustantes durante os estágios de colonização (bactérias, células e esporos) são comumente da ordem de 500 nm até 100 µm e o tempo necessário para a colonização da superfície por diferentes organismos podem ser observados na figura 15. É importante ressaltar que os primeiros organismos a se colonizarem na superfície das membranas poliméricas são as bactérias marinhas e as algas e o tempo mínimo requerido são horas.

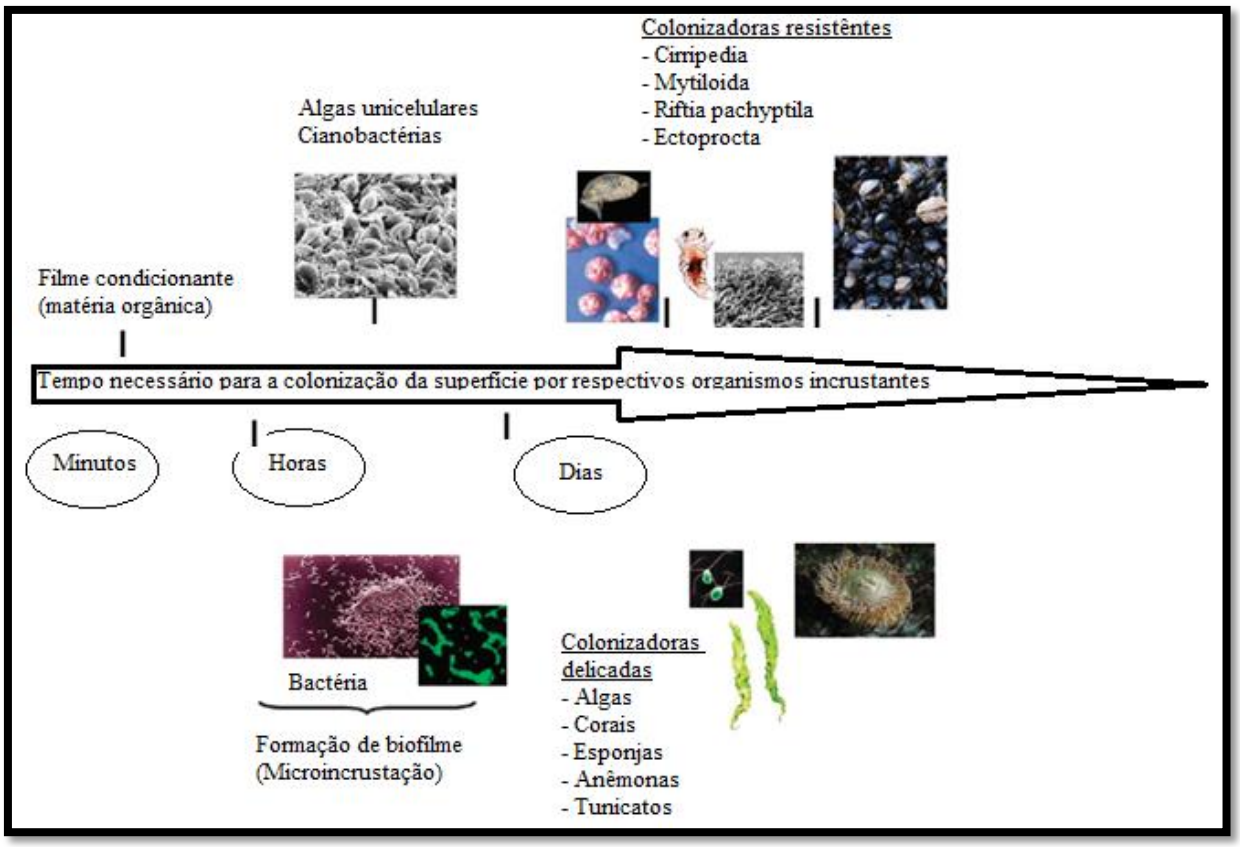

Figura 15. Esquema ilustrativo da colonização de superfícies por diversos organismos em relação ao tempo (Adaptado de ROSENHAHN *et al.*, 2010).

A adesão celular é afetada pelas propriedades da superfície e, desta forma, cabe ressaltar que, superfícies rugosas tendem a apresentarem uma concentração maior de células sésseis do que as lisas devido à presença de cavidades na membrana polimérica do substrato que impede que as células sejam removidas (ALNNASOURI *et al.*, 2011).

3.7.2 Etapas da Formação do Biofilme

Uma vez que o ambiente reacional apresente condições propícias, a formação do biofilme irá ocorrer basicamente em cinco etapas principais, como ilustrado na figura 16.

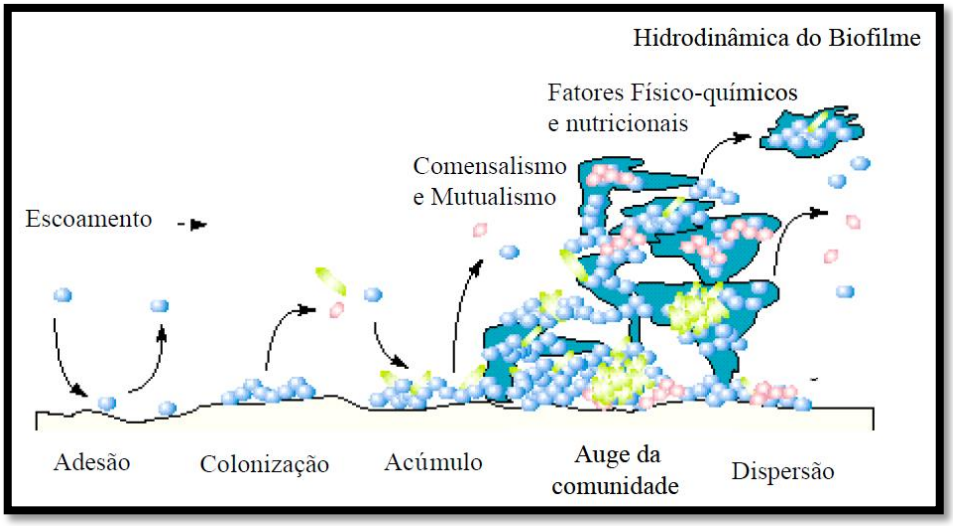

Figura 16. Etapas da formação do biofilme (JENKINS, 2001).

No primeiro momento, moléculas orgânicas presentes no componente de alimentação são adsorvidas na superfície da membrana formando um filme condicionante e a tornando rica em nutrientes (substâncias húmicas, polissacarídeos, proteínas, compostos inorgânicos, etc). Desta maneira, as superfícies contêm maiores recursos disponíveis à células sésseis do que os recursos disponíveis às células planctônicas (MADIGAN *et al.*, 2010).

Os estágios posteriores são denominados como sendo a parte chave da formação do biofilme e dependem de uma série de fatores químicos e físicos (tipo de célula, hidrofobicidade, interações, motilidade, carga e características da superfície da membrana) (MATIN *et al.*, 2011).Os micro-organismos planctônicos presentes no meio reacional são transportados até uma região próxima à superfície polimérica através de mecanismos de movimento Browniano ou transferência de massa convectiva e, em seguida são imobilizados pela força de Lifshifz-Van der Walls, se aderindo a superfície da membrana através de ligações que são facilmente quebradas. A adesão de micro-organismos na superfície da membrana polimérica é um aparato que confere às células um hábitat favorável (MADIGAN *et al.*, 2010).

Em seguida, eles crescem, reproduzem e excretam EPS devido à biossíntese de biopolímeros extracelular formando uma matriz polimérica extracelular sobre as células bacterianas aderidas (IVNITSKY *et al.*, 2005).

Por fim, etapas de dessorção ou desprendimento são oriundas do envelhecimento celular ou morte celular natural ou ocasionada por fatores externos, tais como, aumento da velocidade do fluxo ou uso de tensoativos/biocidas (ROMEO, 2006)

3.7.3 Fatores que Influenciam no Desenvolvimento do Biofilme

Dentre os fatores que corroboram para a adesão microbiana, a característica da superfície da membrana é o primordial. A figura 17 apresenta os fatores listados pela literatura que auxiliam na formação de bioincrustação na superfície da membrana (HABIMANA *et al.*, 2014; KOCHKODAN e HILAL, 2014).

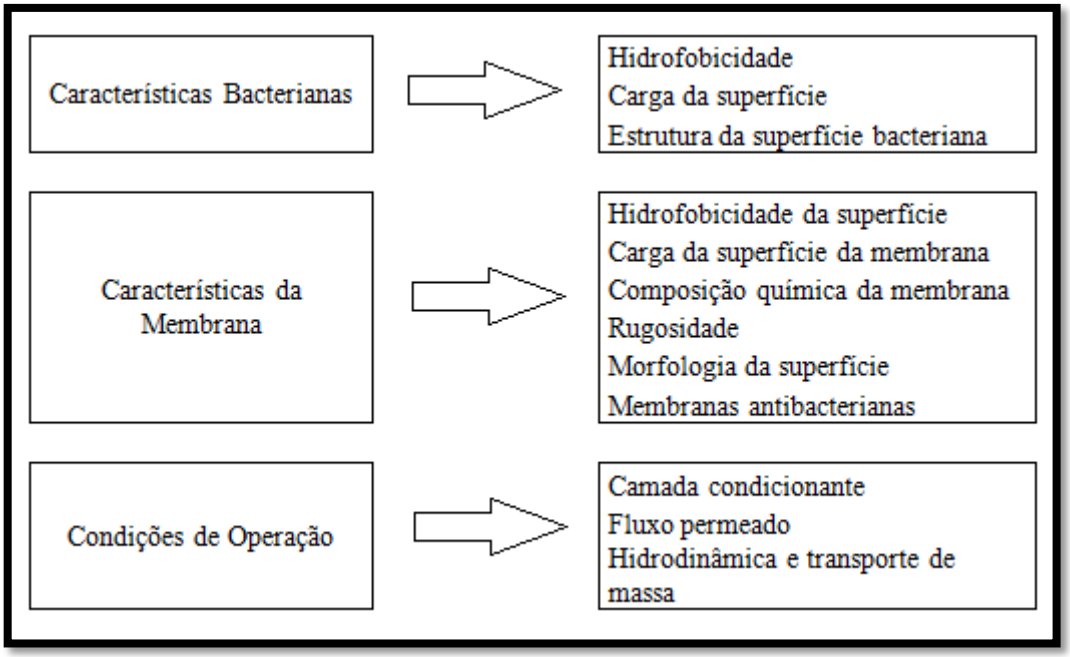

Figura 17. Fatores que influenciam no desenvolvimento do biofilme (Adaptado de HABIMANA *et al.*, 2014).

3.7.3.1 Características bacteriana

1º) Hidrofobicidade

O ataque de bactérias nos ambientes aquáticos normalmente envolvem estruturas celulares com grupos hidrofóbicos, especialmente as que são compostas por grupos não polares na superfície da proteína, permitindo que as células se aproximem do substrato, seguido por mudança conformacional na superfície polimérica, levando a aproximação de outros grupos funcionais na superfície para a formação de interações poliméricas de curto-alcance (FLETCHER, 1996).

Normalmente bactérias hidrofóbicas se aderem em maior extensão do que as hidrofílicas e logo, o incremento da aderência celular e posterior formação de biofilme nos sistemas de nanofiltração é salientado pelo aumento no número de estruturas celulares hidrofóbicas na água de alimentação assim como, pela composição do EPS durante a etapa de colonização inicial podendo possibilitar a aderência de outras células bacterianas no substrato (LOOSDRECHT *et al.,* 1987; LOOSDRECHT *et al.,* 1987; PANG *et al.,* 2005). Autores relatam que a formação de biofilme se torna mais acentuada com o incremento da hidrofobicidade, tanto da estrutura celular quanto da superfície (DONLAN e COSTERTON, 2002).

2º) Carga da Superfície

Normalmente, em suspensões aquosas de pH neutro as estruturas celulares das bactérias tem uma carga superficial negativa. Mas isso não é uma verdade absoluta, pois a intensidade da carga varia de espécie para espécie e é dependente de alguns fatores, tais como: idade da cultura, força iônica, meio de crescimento, pH e estrutura da superfície bacteriana.

Biesheuvel e colaboradores (2005), afirmam que:

> Bactérias contraem uma carga superficial devido à ionização ácido-base dos grupos funcionais da parede celular.

Subramani e Hoek (2008), atestam que um aumento de bactérias com estruturas celulares eletronegativas leva a uma redução no número de bactérias aderidas ao substrato e MERODE *et al.,* 2006, assegura que uma cultura bacteriana pode apresentar sub populações bacterianas com diferentes cargas na superfície garantindo uma melhor adesão bacteriana e formação de biofilme.

O grande problema de bioincrustação encontrado nos sistemas de dessulfatação da água do mar é agravado pela diversidade bacteriana presente no fluido do processo que, apresentam diferentes propriedades de carga e corroboram para uma melhor adesão e crescimento do biofilme (HABIMANA *et al.,* 2014).

3º) Estrutura da Superfície Bacteriana

As estruturas bacterianas distinguem-se em Gram-positiva ou Gram-negativa e apresentam diferentes características físico-química (BEVERIDGE, 1981).

Bactérias Gram-positivas são compostas por uma estrutura de parede celular bastante simples e, portanto, apresentam somente uma camada espessa de aproximadamente 30 nm de peptidioglicanos que se organizam através de uma rede de reticulados entre carboidratos e peptídeos propiciando à parede celular deste tipo de célula a característica de resistência e flexibilidade (DELCOUR *et al.*, 1999)

Bactérias Gram-negativas possuem uma estrutura de parede celular bastante complexa devido à existência de uma fina camada de aproximadamente 10 nm de peptidioglicano que está acoplada a uma membrana externa composta de proteínas, lipopolissacarídeos e fosfolipídeos (BEVERIDGE, 1999).

3.7.3.2 Características da membrana

A aderência de micro-organismos e a formação de biofilme estão relacionadas com as características físico-químicas e os atributos físicos das membranas poliméricas de nanofiltração. De acordo com a literatura, quanto mais hidrofóbica, menos carga negativa e quanto mais rugosa a membrana for, maior será a adesão de bactérias (HABIMANA *et al.*, 2014 *apud* SUBRAMANI e HOEK, 2008; KANG *et al.*, 2006; MYINT *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2010).

1º) Hidrofobicidade da superfície

Superfícies poliméricas com características mais hidrofílicas (alta afinidade pela água) são mais resistentes a adesão de micro-organismos do que as hidrofóbicas devido ao declínio das interações entre a superfície e os compostos químicos formadores de incrustação (RANA e MATSUURA, 2010; SHIRLEY *et al.*, 2014 *apud* HILAL *et al.*, 2004, FANE e FELL, 1987).

Esta propriedade físico-química é avaliada através da medida do ângulo de contato, o qual é formado entre a tangente líquido/membrana e, portanto, quanto maior for o ângulo de contato mais hidrofóbica e propensa a adesão será a superfície. Esta relação entre

hidrofibicidade *versus* incrustação está relacionada com a tensão superficial da membrana que é gerada pela presença de uma camada limite de água formada entre a membrana e a solução bulk. Esta tensão superficial é desenvolvida através de ligações de ponte de hidrogênio com moléculas de água presentes no meio e pode prevenir ou reduzir à formação de incrustação na superfície da membrana devido a presença de grupos hidrofílicos (OH^-) (KANG e CAO, 2012; SHIRLEY *et al.*,2014 *apud* STEBNIKOVA *et al.*, 1991).

Quanto a relação entre o ângulo de contato e aderência de micro-organismos, a literatura ainda não está muito clara. Para LEE *et al.*, 2010, existe um incremento na aderência de células devido ao incremento do ângulo de contato enquanto que para SUBRAMANI e HOEK (2008), observaram que em superfícies menos hidrofílicas notaram um maior ataque de micro-organismos na membrana.

2º) Carga Superficial da Membrana

Membranas poliméricas carregadas eletricamente são empregadas em PSM para a retenção de íons através do mecanismo de exclusão de Donnan. De acordo com ELIMELECH *et al.*, 1994, 1997 quando as membranas poliméricas entram em contato com uma solução eletrolítica elas passam adquirir uma superfície eletricamente carregada devido a inúmeros mecanismos, tais quais, dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície, e/ou adsorção de íons presentes na solução e adsorção de polieletrólitos, íons surfactantes e macromoléculas carregadas. A carga superficial da membrana é medida pelo potencial zeta e normalmente membranas de nanofiltração são caracterizadas com carga negativa devido à presença dos grupos funcionais sulfônicos e carboxílicos (DESHMUKH e CHILDRESS, 2001; SHIM *et al.*, 2002).

É importante ressaltar que a carga da superfície do substrato é um fator primordial na formação de incrustação, pois, forças de repulsão eletrostática formada entre o substrato e os incrustantes presentes no fluido de alimentação podem favorecer a redução de incrustação no PSM (KANG e CAO, 2012).

Para Terada *et al.*, 2005, a taxa de adesão celular não teve relação com a carga da superfície da membrana. Segundo o autor, em membranas de NF ainda não existe uma correlação clara entre a aderência microbiológica *versus* a carga da superfície polimérica. No

entanto, apesar da carga superficial não afetar a aderência de células, ela pode vir a afetar a viabilidade e a formação de biofilme (HABIMANA *et al.,* 2014).

Alguns íons presentes na água do mar (Na^+, K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}) diminuem o potencial zeta da membrana e acarretam em uma maior absorção de compostos incrustantes na superfície da membrana levando a uma redução da rejeição de sulfato (BELLONA *et al.,* 2005 *apud* DESHMUKH e CHILDRESS, 2001; ARIZA *et al.,* 2002; SHIM *et al.,* 2002).

3º) Composição Química da Membrana

A composição química da membrana apresenta um papel importante na aderência de micro-organismos e formação de biofilme. Segundo Liu *et al.,* 2006, "a composição química pode ser correlacionada com o ataque de bactérias".

Os derivados de celulose e da poliamida são os principais componentes utilizados na fabricação de membranas de nanofiltração e osmose inversa (MULDER, 1997). Embora a PA apresente melhores propriedades de transporte e rejeição à sulfato do que as de acetato de celulose (CA), elas são mais susceptíveis à formação de biofilme em processos de nanofiltração e OI.

4º) Rugosidade

Membranas de nanofiltração que apresentam superfície polimérica mais rugosa tendem a proporcionar uma maior adesão de micro-organismos e de compostos químicos devido a dois fatores: aumento da área superficial em conseqüência da presença de vales na superfície das membranas e uma diminuição das forças de repulsão eletrostática (SUBRAMANI e HOEK, 2008; MYINT *et al.,* 2010;SHIRLEY *et al.,* 2014 *apud* GEESEY *et al.,* 1996). Portanto, superfícies poliméricas mais lisas tendem a formar menos incrustações (SAGLE *et al.,* 2009). Superfícies hidrofóbicas são compostas por oscilações na morfologia da membrana denominadas de vales que resultam em uma menor repulsão eletrostática entre a superfície e as partículas colóidas favorecendo a uma incrustação preliminar desses vales, gerando um entupimento e uma queda acentuada no fluxo permeado (VRIJENHOEK *et al.,*2001; BOWEN *et al.,* 2000).

Na literatura, alguns trabalhos investigaram a correlação entre a formação de incrustação na superfície da membrana e a característica hidrofóbica da mesma. Para

Elimelech *et al.*, 1997 membranas de PA devido apresentarem a morfologia da superfície mais rugosa tendem a formarem maior incrustação do que as de acetato de celulose. JESHI e NEVILLE, 2006 afirmam que a diminuição da rugosidade na superfície pode propiciar características anti-incrustantes à membrana e contrariamente, para LEE *et al.*, 2010 ainda não existe dados suficientes para comprovar que existe uma correlação entre adesão e rugosidade.

5º) Morfologia da Superfície

Para Subramani e Hoek (2008), a deposição de células em membranas de nanofiltração ocorre em pontos discretos em consequência da heterogeneidade da superfície, devido o processo de obtenção do filme de poliamida a partir da polimerização interfacial. Um outro fator importante a ser considerado na morfologia das membranas é os defeitos de fabricação, que podem promover regiões propícias a aderência.

6º) Membranas Antibacterianas

Nos últimos anos houve um aumento no número de publicações envolvendo estudos na área de modificação de membranas poliméricas. Dentre estas modificações encontram-se a inserção de compostos químicos antibacterianos na superfície da membrana e alteração das propriedades superficiais, tais como, hidrofobicidade e rugosidade.

Diversas técnicas vêm sendo testadas, tais como, polimerização de superfície, funcionalização e derivação (HABIMANA *et al.*, 2014 *apud* BERNSTEIN *et al.*, 2011; CHIANG *et al.*, 2012; SAEKI *et al.*, 2013; LOW *et al.*, 2011; WEI *et al.*, 2010;SHIRLEY *et al.*, 2014).

3.7.3.3 Condições de operação dos PSM

1º) Camada Condicionante

Toda superfície polimérica absorve compostos orgânicos e inorgânicos, independente das suas propriedades química ou física (HABIMANA *et al.*, 2014).

As propriedades da interface membrana/ solução e dos incrustantes formados na superfície variam de acordo com as características do fluido de alimentação. Como por exemplo: pH, concentração de carbono orgânico, salinidade, cepas bacterianas e concentração

bacteriana (PANG *et al.*, 2005; BERESCHENKO *et al.*, 2008; KHAMBHATY e PLUMB, 2011).

A camada condicionante formada na superfície polimérica tende a modificar as propriedades do substrato, favorecer a deposição de células e a formação de biofilme, em consequência da alteração da carga da membrana (MATIN *et al.*, 2011 *apud* NEIHOF e LOEB, 1974). Normalmente, esta camada é formada principalmente por EPS, matéria orgânica natural (NOM), produto microbiológico solúvel (SMP), polissacarídeos, proteínas, lipídeos, ácido húmico, ácidos nucléicos, ácidos amino aromáticos (KRIVOROT *et al.*, 2011).

Estes fenômenos de incrustação ocasionados nos primeiros instantes na superfície da membrana polimérica tendem a contribuir para o declínio do fluxo e a corroborar com a retenção de outros materiais incrustantes na superfície da membrana (FONSECA *et al.*, 2007).

2º) Fluxo Permeado

A adesão de bactérias e formação de biofilme está proporcionalmente relacionada com o fluxo permeado. Logo, quanto maior a velocidade do fluxo aplicada ao sistema, maior será a deposição de compostos orgânicos e inorgânicos na superfície da membrana, dando origem a uma maior aderência de células e formação de biofilme. A diminuição do fluxo permeado ao longo do tempo nos PSM é um dos fatores mais nocivo e indicativo de incrustação na superfície (HUANG *et al.*, 2010). Ademais, as propriedades de transporte das membranas de nanofiltração são influenciadas principalmente pelas características intrínsecas da membrana (SAHA e JOSHI, 2009).

3º) Hidrodinâmica e Transporte de Massa

A hidrodinâmica dos PSM, assim como os outros parâmetros, também influencia a adesão e formação de biofilme. SUBRAMANI e HOEK, 2010 afirmam que o sistema sob alta hidrodinâmica sofrerá uma menor adesão de micro-organismos e conseqüentemente, sob baixa hidrodinâmica uma maior adesão e formação de biofilme.

3.8 BIOCIDAS

Devido aos inúmeros problemas originados pela presença de micro-organismos no fluido de alimentação, etapas de pré-tratamento da água de alimentação nos PSM tem sido

cada vez mais intensificado. A água do mar apresenta uma heterogeneidade microbiológica que durante o processo irá acarretar redução do fluxo e diminuirá o tempo de vida útil da membrana devido à aderência e colonização dessas espécies presentes no fluido na superfície da membrana.

A heterogeneidade microbiológica pode ser removida do sistema através de uma pré-filtração, ou através da desinfecção da água do mar pela adição de um anti-bactericida no fluido antes de iniciar o PSM. A literatura salienta que para um agente desinfectante ser considerado eficiente é necessário que este seja capaz de remover 99,99% das células ou mais (SEMIÃO *et al.,* 2013). No entanto, mesmo se 99% dos micro-organismos forem removidos ainda poderá ocorrer problemas de bioincrustação no sistema, pois a quantidade de bactérias remanescentes no sistema poderá crescer e se reproduzir devido a presença de nutrientes no meio (MATIN *et al.,* 2011; FLEMMING, 1996; FLEMMING *et al.,* 1997;SHIRLEY *et al.,* 2014).

De acordo com Lopes e colaboradores:

> Os agentes anti-bactericidas reduzem a concentração de micro-organismos e/ou à redução dos seus nutrientes (LOPES, 2006 p.20 *apud* SCHAFER *et.al.,* 2005; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; SILVA, 2001).

Os biocidas são classificados como oxidantes e não-oxidantes (KIM *et al.,* 2009; MATIN *et al.,* 2011) (Tabela 2).

Tabela 2. Principais biocidas.

Biocidas Oxidantes	**Biocidas Não-oxidantes**
• Hipoclorito de sódio	• Sais quaternários de amônio
• Peróxido de hidrogênio	• Glutaraldeído
• Ozônio	• Compostos organo-sulfurados e organobromados
• Monocloramidas	• Guanidina
• Cloro	• Isotiazolonas

LOPES, 2006

A utilização de membranas de nanofiltração com superfícies modificadas tem sido freqüentemente investigada a fim de diminuir problemas relacionados à incrustações. Sendo assim, tem-se adicionando à camada seletiva da membrana compostos químicos (TiO_2 e Ag) que atuam como anti-incrustantes e garantem uma melhoria nas propriedades de hidrofobicidade e de carga da membrana (KHAN *et.al.,* 2010 apud LOUIE *et.al.,* 2006 e SAGLE *et. al.,* 2009).

3.9 ANTI-INCRUSTANTES

Os anti-incrustantes tem a função de evitar a deposição de sais inorgânicos na superfície das membranas.

Segundo Reis, 2011 p.4 *apud* Tantayakom *et al.*, 2005; Binmerdhah *et al.*, 2010:

> Os inibidores atuam na estabilidade termodinâmica da nucleação interferindo no processo de aumento de cristais, bloqueando seu crescimento.

A cristalização é um processo que ocorre quando se tem condições termodinâmicas favoráveis no sistema para que as moléculas presentes no meio reacional se aproximem e agrupem-se formando os cristais. Tal fenômeno consiste de dois estágios: nucleação e crescimento dos cristais.

A nucleação é definida como uma etapa em que as moléculas do soluto que estão dispersas no fluido começam a se juntar para formar o núcleo e a estrutura dos cristais (*clusters*) devido às interações entre os íons presente no meio. A formação dos *clusters* depende diretamente das condições do meio reacional, tal como, temperatura e supersaturação. Posteriormente, uma vez que o núcleo atingiu um tamanho crítico no *clusters*, ocorre o crescimento dos cristais e deposição de precipitados na superfície das membranas de nanofiltração (<http://labvirtual.eq.uc.pt> Acessado em: 07/03/2015).

Segundo Su *et al.*, 2012 adição de inibidores de incrustações dificilmente consegue obter um efeito satisfatório na prevenção de deposição de cristais inorgânicos.

Capítulo 4
Materiais e métodos

4.1 ÁGUA DE ALIMENTAÇÃO

Para o procedimento experimental utilizou-se a água do mar, pois esta veicula micro-organismos aeróbios e anaeróbios incluindo as bactérias redutoras de sulfato (BRS). A coleta da amostra foi realizada na praia do Galeão, situada na Ilha do Governador, no Estado do Rio de Janeiro.

Antes de se iniciar os experimentos, a água do mar foi submetida uma única vez a filtrações consecutivas em papel de filtro qualitativo e Milipore com poros de 80µm, com a finalidade de se remover as matérias orgânicas e as partículas de até 80µm presentes na água do mar.

4.2 MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO

Para a realização dos experimentos foram utilizadas duas membranas de nanofiltração comerciais planas, compostas por suporte de polissulfona e camada seletiva de poliamida e uma membrana fabricada no laboratório PAM da COPPE (Figura 18). Ambas as membranas comerciais foram cedidas pelo Instituto de Engenharia Nuclear (IEN).

As características das membranas encontram-se na tabela 3.

Tabela 3. Especificações das membranas de nanofiltração NF90400 e DL fornecidas pelos fabricantes.

Membrana	Fabricante	Composição	Faixa de pH tolerável	Peso Molecular de Corte	% de Rejeição (*)
NF90400	DowQuímica	PSU/PA	2-11	200 – 400 D	96
DL	GE	PSU/PA	3-9	150-300 D	96

(*) 2000 ppm de $MgSO_4$ à 7,6 Bar e 25ºC

A membrana fabricada no laboratório de membranas da COPPE é caracterizada como uma membrana de fibra oca e apresenta a seguinte composição química: suporte de polietersulfona e camada seletiva de poliamida. Está membrana foi utilizada somente nos ensaios em sistema estático. Convém salientar que as membranas comerciais são planas.

Figura 18. Membrana de nanofiltração fibra oca.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Experimento Estático

Os ensaios estáticos foram conduzidos utilizando o sistema exibido na Figura 19. Este é composto por um recipiente de vidro transparente, onde as membranas testadas ficam submersas na água do mar previamente filtradas. O volume adicionado em cada sistema foi o de 100 ml e o mesmo não sofreu variações de aeração e pressão, sendo submetido à temperatura ambiente que apresentou variações de 25 a 32±1^{0}C. Foram realizados tanto ensaios bióticos quanto abióticos a fim de verificar a interação dos micro-organismos com a superfície polimérica.

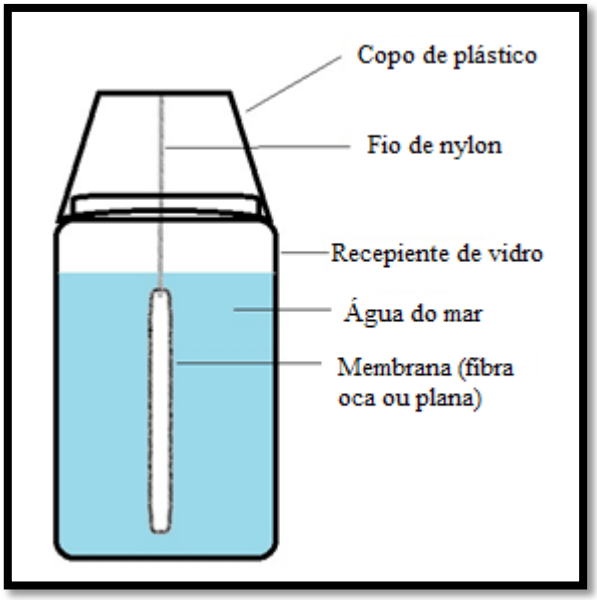

Figura 19. Esquema do sistema do experimento estático.

Ao final dos ensaios, todas as membranas foram divididas em quatro partes para a realização de posteriores análises estruturais, morfológicas e microbiológicas.

4.3.2 Sistema de Permeação Contínuo

A figura 20 ilustra o sistema de permeação por membrana utilizado neste trabalho (flutrol). Este é composto por uma célula de filtração com deslocamento de fluxo do tipo tangencial, bomba de alta pressão até 80 bar, manômetros, rotâmetro, válvulas e tanque de alimentação com capacidade de 10 litros. O módulo de inox permite que a corrente de alimentação seja distribuída uniformemente por meio de uma canaleta através da seção transversal do módulo. A área útil da membrana é 119 cm^2. A membrana é suportada por uma placa de aço inox, permitindo o escoamento do permeado para um canal inferior do módulo onde é recolhido. Após a água de alimentação escoar sobre a membrana, a corrente recebe a denominação de concentrado e retorna para o tanque de alimentação

Figura 20. Sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento de fluxo do tipo tangencial

A representação esquemática do sistema de permeação pode ser observada na figura 21. No primeiro momento, a água do mar é condicionada no tanque de alimentação e, em seguida o processo de permeação é iniciado com a aplicação da pressão de 15 bar ao sistema. Imediatamente após emprego da pressão, a água do mar já começa a ser filtrada dando início a permeação e, é importante ressaltar que o sistema utilizado neste estudo é contínuo, ou seja, a amostra permeada retorna imediatamente ao tanque de alimentação.

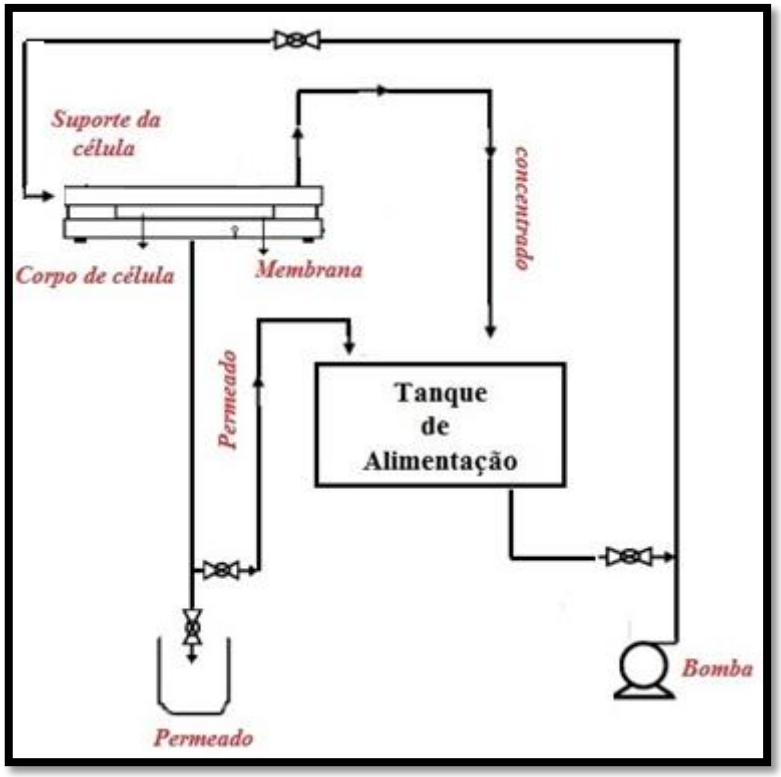

Figura 21. Representação esquemática do sistema de permeação.

Nos ensaios em sistema de permeação utilizou-se duas membranas de nanofiltração planas, DL e NF90400 (Tabela 3).

As condições experimentais utilizadas para todos os ensaios foram: pressão de 15 bar, tempo de processo de oito dias e temperatura ambiente (25 a 32±1^{0}C) e os testes foram conduzidos em três etapas:

Na primeira etapa foram adicionados 5 litros de água deionizada no tanque de alimentação e manteve-se a pressão do sistema em 15 bar. Em seguida, realizou-se medições contínuas de vazão de vinte em vinte minutos até obter-se 3 valores aproximados. Esta etapa é caracterizada pela compactação da membrana e tem o objetivo de ajustar a estrutura polimérica na pressão de trabalho.

Na segunda etapa, retirou-se a água deionizada do sistema e adicionou-se uma solução de $MgSO_4.7H_2O$ à 2600ppm no reservatório e aplicou-se ao sistema a pressão de 15 bar. Após uma hora, retirou-se uma alíquota de permeado e uma de concentrado. Posteriormente, as amostras foram analisadas para a obtenção do valor real da rejeição à sulfato da membrana.

Na terceira etapa, retirou-se a solução de $MgSO_4$, adicionou-se a água do mar previamente filtrada no reservatório e aplicou-se ao sistema a pressão de 15 bar. Durante o procedimento foram recolhidas amostras de água permeada diariamente, com o volume de aproximadamente 30 ml, para a análise da rejeição de íons sulfatos.

Nos ensaios em sistema de permeação por membranas de fluxo tangencial empregaram-se somente as membranas de nanofiltração planas fornecidas pelo IEN.

4.3.2.1 Fluxo permeado

No presente estudo, os valores de fluxo permeado foram medidos no intervalo de 24 horas e em duplicata.

O fluxo permeado é estabelecido como a vazão de permeado fracionada pela área superficial total da membrana. O fluxo foi calculado através da equação 2.

$$J = \frac{Qp}{A} \qquad \text{equação (2)}$$

Onde:

J= fluxo ($L.\ m^{-2}.\ h^{-1}$)

Q_P= vazão de permeado ($L.\ h^{-1}$)

A= área da membrana (m^2)

4.3.3 Ensaio Abiótico

Os produtos químicos utilizados neste ensaio foram fornecidos pela NALCO Brasil Ltda e as concentrações foram pré-determinadas pela mesma. Sendo assim, os ensaios abióticos foram conduzidos com a adição de 300 ppm de biocida Permaclean PC-11 (BDNPA- 2,2-Dibromo-3-Nitrilopropionamide) e 5 ppm de anti-incrustante Permatreat PC-191T na água de alimentação e permaneceu em repouso por um período de 3 horas. Em seguida, o fluido foi colocado no sistema estático e no sistema de permeação ilustrados nas figuras 19 e 20 e mantido em contato com a membrana por um período de 8 dias (tempo de processo).

4.4 METODOLOGIA ANALÍTICA

4.4.1 Quantificação Microbiana

As determinações quantitativas dos distintos grupos microbianos foram realizadas através do cultivo em meios de cultura apropriado para cada grupo microbiano. A metodologia adotada para a quantificação dos micro-organismos sésseis e planctônicos foi a do número mais provável (NMP) (OBLINGER & KOBURGER, 1975) e todas as análises foram realizadas em duplicatas e conduzidas em uma capela de fluxo laminar previamente esterilizada com radiação ultravioleta.

Para a determinação quantitativa dos micro-organismos planctônicos presentes na água do mar antes de se iniciar os testes, alíquotas da água do mar coletada foram diluídas (10^{-1} a 10^{-8}) em solução salina estéril (Tabela 4) e solução redutora (Tabela 5), para análises das bactérias aeróbias e anaeróbias. Posteriormente, alíquotas de 1 mL de cada diluição foram inoculadas em 9 mL de meios de cultura apropriados para cada grupo microbiano.

Tabela 4. Composição química da solução salina.

Composição	Para 1 L
Cloreto de sódio	35,0 g
pH= 7,0	

Tabela 5. Composição química da solução redutora.

Composição	Para 1 L
Tioglicolato de sódio	0,124 g
Ácido ascórbico	0,10 g
Rezarzurina	4,00 mL
Cloreto de Sódio	35 g
pH= 7,6	

As quantificações das células sésseis presentes nos biofilmes foram realizadas no final do processo. A membrana inicialmente foi retirada do suporte, lavada com água destilada estéril para remoção dos micro-organismos não aderidos e só então, as células sésseis presentes no biofilme foram removidas da membrana com o auxílio de uma espátula previamente esterilizada em ambiente estéril. Essas células foram suspensas em solução salina estéril e solução redutora e posteriormente as quantificações foram realizadas usando o procedimento descrito para os micro-organismos planctônicos.

Para as bactérias aeróbias (aeróbia heterotrófica total e produtora de ácido aeróbia), nove mililitros dos respectivos meios foram distribuidos em tubos de ensaio. Para as bactérias anaeróbias (anaeróbia heterotrófica total e produtora de ácidos e bactéria redutora de sulfato), utilizou-se frascos tipo penicilina fechados com tampa de borracha e lacre de alumínio. Ressalta-se que se purgou nitrogênio ($N_{2(g)}$) em todos os meio de cultura utilizados para o crescimento de bactérias anaeróbias para garantir as condições de anaerobiose.

A incubação dos meios foi feita a 37± 1ºC durante 48 horas para bactérias aeróbias, 15 dias para anaeróbias e 15 dias para BRS (bactérias redutoras de sulfato).

4.4.1.1 Bactérias aeróbias heterotróficas totais

A quantificação das bactérias aeróbias totais foi realizada em meio de cultura caldo nutriente (Tabela 6). O crescimento deste grupo microbiano foi evidenciado pela turvação do meio.

Tabela 6. Composição química do meio de cultura caldo nutriente.

Composição	Para 1 L
Extrato de Carne	3 g
Peptona Universal	10 g
Fosfato de Potássio Dibásico Anidro	1g
Cloreto de Sódio	35 g
pH = 7,0	

4.4.1.2 Bactérias aeróbias e anaeróbias produtoras de ácido

A composição química do meio de cultura utilizado para a quantificação das bactérias produtoras de ácido está apresentada na tabela 7.

Tabela 7. Composição química do meio de cultura caldo vermelho de fenol.

Composição	Para 1 L
Caldo Vermelho de Fenol	16 g
Cloreto de Sódio	35 g
pH = 7,0	

4.4.1.3 Bactérias anaeróbias heterotróficas totais

A Tabela 8 apresenta a composição química do meio de cultura usado para o crescimento de bactérias anaeróbias totais.

Tabela 8. Composição química do meio de cultura para bactérias anaeróbias totais.

Composição	Para 1 L
Glicose	5 g
Extrato de Levedura	1 g
Peptona Universal	4 g
Rezarzurina	4 mL
Cloreto de Sódio	35 g
pH entre 7,6 e 8,0	

4.4.1.4 Bactérias redutoras de sulfato (BRS)

A Tabela 9 apresenta a composição química do meio Postgate (POSTGATE, 1984) utilizado no crescimento de BRS.

Tabela 9. Composição química do meio de cultura Postgate Modificado.

Composição	Para 1 L
Fosfato de Potássio Monobásico	0,5 g
Extrato de Levedura	1 g
Lactato de Sódio	7 mL
Rezarzurina	4 mL
Ácido Ascórbico	0,1 g
Cloreto de Amônia	1 g
Sulfato de Sódio	1 g
Sulfato Ferroso Heptahidratado	0,5 g
Cloreto de Cálcio Dihidratado	0,671 g
Cloreto de Magnédio Hexahidratado	1,681 g
Cloreto de Sódio	35 g
Ágar	1,9 g
pH = 7,8	

4.4.2 Dosagem de Sulfato/Percentual de Rejeição

As análises de sulfato foram realizadas através de kits da Hach, segundo método *SulfaVer 4* (Método 8051) com análise em espectrofotômetro de UV- VIS da Hach, modelo DR 5000, numa faixa de 450 nm.

Inicialmente, o equipamento foi ligado e calibrado no comprimento de onda de 450 nm de acordo com o manual de instruções. Em seguida, as amostras previamente filtradas foram preparadas utilizando o reagente *SulfaVer* 4. Para cada amostra, utilizou-se 10 ml da solução a ser analisada mais um sache do reagente. A fim de que o equipamento fosse zerado foi necessário preparar uma amostra isenta de sulfato.

Por fim, a leitura das amostras no espectrofotômetro foi administrada de maneira cautelosa e os valores da concentração de sulfato nas amostras foram obtidos. O percentual de rejeição foi calculado de acordo com a equação abaixo:

$$R(\%) = \frac{Ca - Cp}{Ca} \times 100 \qquad \text{equação (3)}$$

Onde:

R= Percentual de rejeição

Ca= Concentração de soluto na alimentação (mg/L)

Cp= Concentração de soluto no permeado (mg/L)

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCÓPICA POR ENERGIA DISPERSIVA

A microscopia eletrônica de varredura foi a técnica utilizada para caracterizar a morfologia superficial das membranas antes e após os ensaios, e observar a formação de biofilme. Para tal, foi utilizado um microscópico eletrônico de varredura de modelo JEOL - JSM 6460, acoplado a um sistema de análise espectroscópica por energia dispersiva (EDS) do Laboratório de Microscopia Eletrônica (PEMM/COPPE/UFRJ). A análise de EDS foi usada para verificar os elementos presentes na superfície da camada de PA oriundos da formação de incrustação.

Para obtenção das imagens, foi aplicada uma tensão de 20 kV e as imagens foram obtidas em resolução de 5000x .

Após o término dos experimentos, as membranas foram submetidas a uma sequência de procedimentos laboratoriais antes da observação em MEV.

- ✓ **Preparo das amostras para a obtenção das imagens referente a morfologia das membranas após o contato com o fluido do processo.**

Para a visualização da morfologia das membranas antes e após o contato com o fluido é necessário o tratamento com etanol e n-hexano para impedir o colapso dos poros durante o estagio de secagem. O colapso dos poros pode ocorrer devido à presença de moléculas com

alta tensão superficial entre os poros da membrana. Abaixo estão descritos a metodologia adotada.

- Imersão em etanol por 24 horas;
- Imersão em n-hexano por 24 horas;
- Secagem por 30 minutos em temperatura ambiente;
- Secagem por 30 min em temperatura de 60ºC;

Em seguida, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e inseridas na câmara de vácuo do microscópio para a análise.

✓ **Preparo das amostras para visualização do biofilme**

Com o intuito de adquirir as imagens do biofilme formado sobre as membranas, as amostras foram imersas em solução fixadora (Karnovsky modificado: glutaraldeído 2,5%, formaldeído 2,5% em tampão cacodilato de sódio 0,05M, pH 7,2 e $CaCl_2$ 0,001M) por um intervalo mínimo de 24 horas. Em seguida, foram lavados com água destilada e desidratados em gradiente de etanol (25, 50, 75, 90, 100%). Posteriormente, foram conduzidas ao aparelho de ponto crítico para completar a secagem, fixadas nos *stubs* e metalizadas (BOSSOLA; RUSSELL, 1998).

As amostras submetidas a analises de EDS não sofreram nenhum tratamento, apenas foram secas em temperatura ambiente.

4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As membranas foram analisadas por um espectrômetro de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF-800HS Shimadzu) equipado com um detector de Si(Li) e tubo de raio-x de rádio localizado no IEN. A FRX é uma técnica não destrutiva que permite fazer uma análise qualitativa/quantitativa, estabelecendo a proporção de vários elementos químicos presentes na amostra.

Capítulo 5

Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados encontrados durante o experimento estático e dinâmico utilizando membranas de dessulfatação. Todos os resultados mostrados neste capítulo representam a média da duplicata dos mesmos.

5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Através da análise de FRX foi caracterizado a presença de óxido de titânio (TiO_2) nas membranas NF90400 e DL (Figura 22). Na membrana de fibra oca foi detectado a presença de bromo.

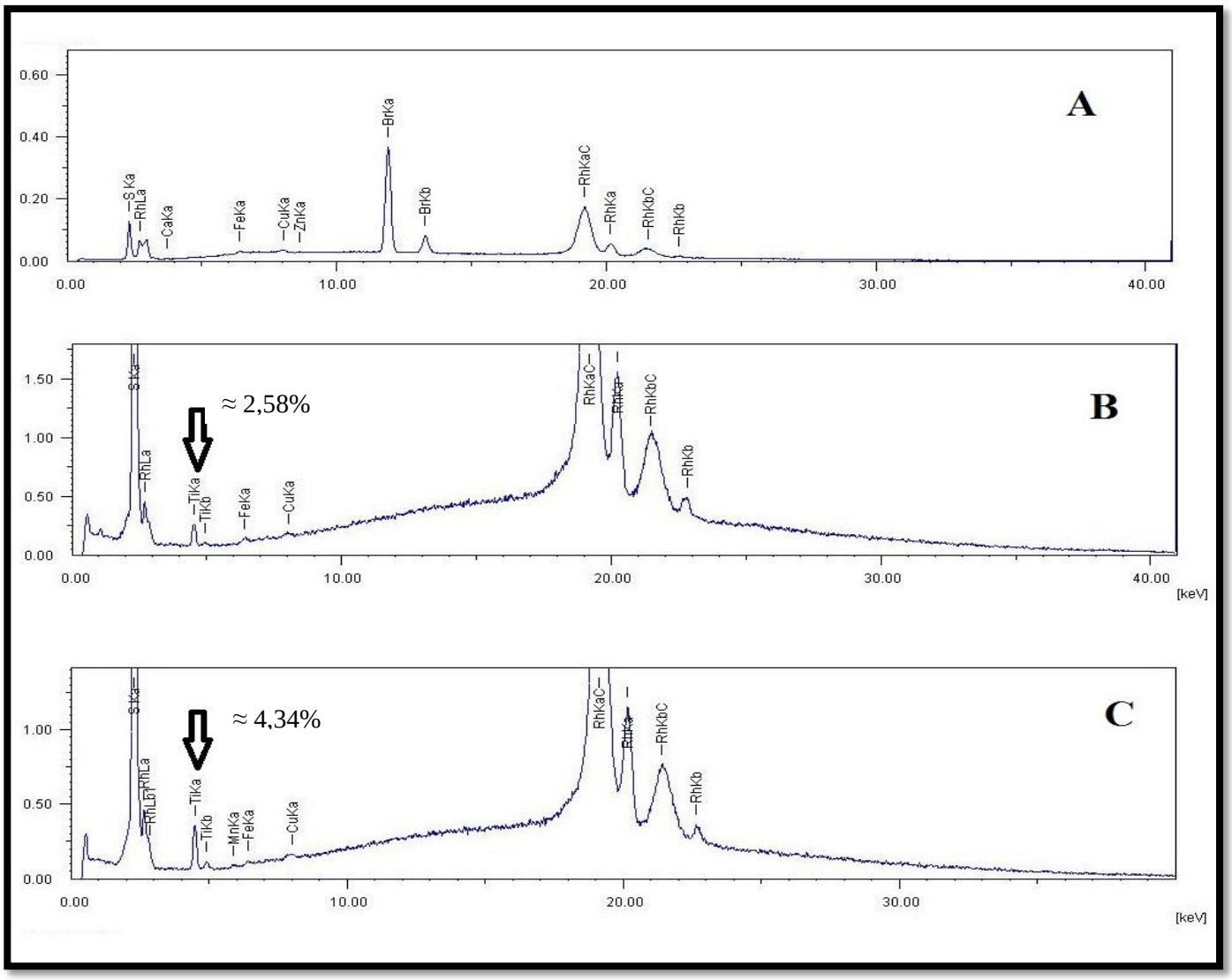

Figura 22. Espectrogramas de FRX da Superfície das Membranas: (a) fibra oca (b) NF90400 e (c) DL.

Nanopartículas de TiO_2 contêm uma grande quantidade de grupos hidroxilas que são responsáveis por alterar as propriedades superficiais da membrana. Wang *et al.,* 2014 verificaram que a concentração dessas nanopartículas na superfície da membrana interfere diretamente no fluxo permeado e na porcentagem de rejeição de sulfato. Observaram que solução de TiO_2 em concentrações inferiores a 6% propiciaram uma melhora nas propriedades de transporte mas no entanto, um decréscimo nas propriedades seletivas, enquanto que com 9% obtiveram excelentes fluxos permeados e retenções de sulfato.

Bae e Tak (2005) investigaram a influência da adição de nanopartículas de TiO_2 na superfície de membranas poliméricas para sistemas de bioreatores e concluíram que a adição dessas partículas, aumentaram a hidrofilicidade da membrana, reduzindo as interações entre os incrustantes orgânicos e a superfície e garantindo melhores propriedades de transporte

assim como, uma redução nos problemas de bioincrustação.

Wang e co-autores (2014), também pesquisaram a preparação e propriedades das membranas de NF compostas de PA/titânio através da polimerização interfacial e evidenciariam que a adição de nanopartículas de TiO_2 incrementa a hidrofilicidade da membrana, devido a presença de grupos hidroxilas e a rugosidade da superfície dessas partículas (WANG *et al.*, 2014).

É importante ressaltar que a concentração de titânio na membrana DL é aproximadamente o dobro da NF90400 corroborando para que as mesmas apresentem melhores propriedades superficiais anti-bactericidas e de permeabilidade.

5.2 EXPERIMENTOS ESTÁTICOS

Conforme comentado no item 4.3.1, os ensaios estáticos foram conduzidos utilizando a água do mar como fluido do processo e os micro-organismos planctônicos presentes na amostra foram quantificados no início dos ensaios através da técnica do NMP.

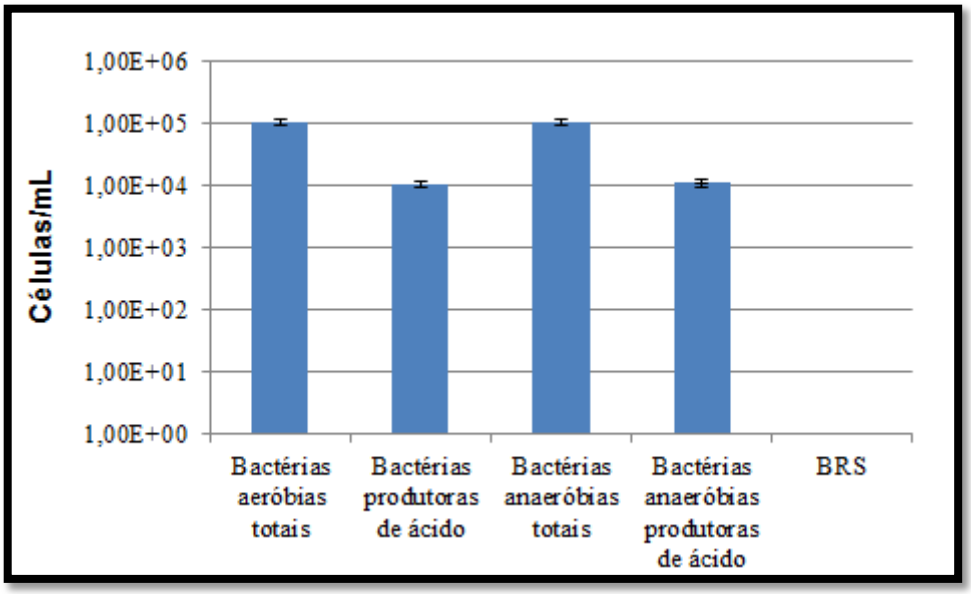

Figura 23. Micro-organismos planctônicos presentes na água do mar.

A figura 23 exibe os resultados da quantificação dos micro-organismos obtidos na água do mar antes de se iniciar os ensaios. Desta forma, constatou-se tanto a presença de micro-organismos aeróbios quanto de micro-organismos anaeróbios. No entanto, os valores encontrados de bactérias redutoras de sulfato foram baixos (aproximadamente 0,4 x 10 UFC/mL).

5.2.1 Ensaio Estático com as Membranas Planas

Os resultados da concentração de células aderidas às superfícies das membranas planas podem ser observados na figura 24.

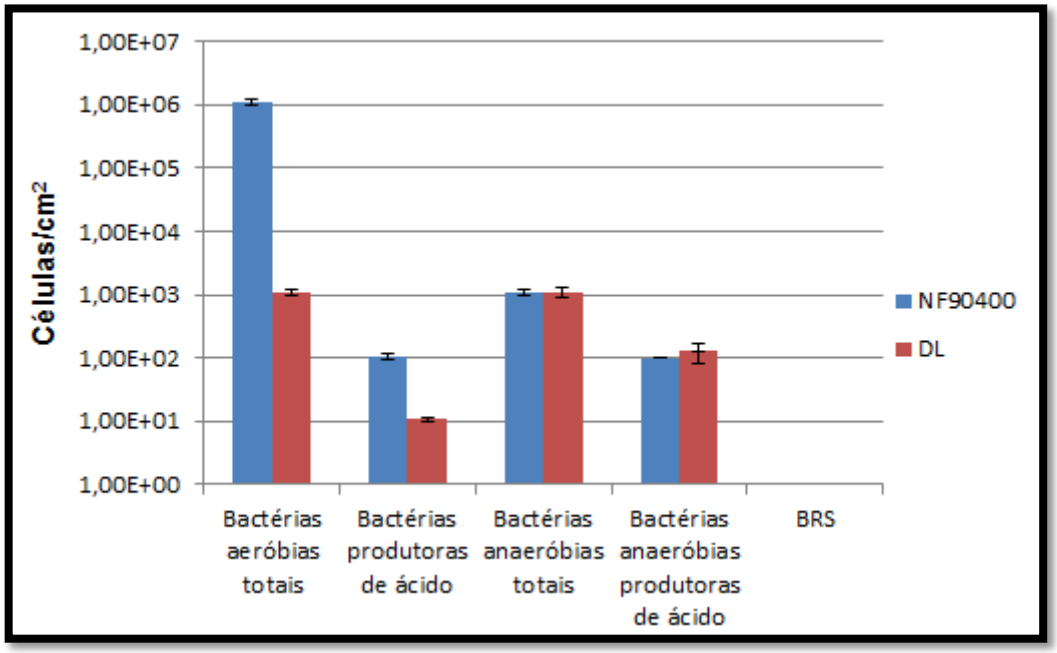

Figura 24. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas DL e NF90400, em 8 dias de processo.

Observa-se que houve tanto crescimento dos grupos aeróbios quanto dos anaeróbios na superfície das membranas, evidenciando que as condições existentes no meio reacional e as características da superfície da membrana e das células foram adequadas para a adesão inicial das células e posterior formação de biofilme. No entanto, percebe-se um menor crescimento das células sésseis aeróbias presentes no biofilme da membrana DL devido possivelmente ao esgotamento da concentração de oxigênio presente no meio reacional resultando em uma zona de anaerobiose entre a interface biofilme/solução e favorecendo consequentemente, o crescimento dos micro-organismos anaeróbios no biofilme (FLEMMING, 1998).

Outro fator que deve ser considerado é a presença de maior teor de titânio na camada seletiva da membrana DL o que faz com que a mesma apresente menores adesões de células aeróbias do que a NF90400 durante os ensaios estáticos.

Kochkodan e colaboradores (2004), durante o estudo com membranas poliméricas

descobriram que o uso de nanopartículas de titânio incorporados à camada de poliamida ajudam a reduzir os problemas de bioincrustação.

Com o maior tempo de processo (Figura 25), a adesão de todos os grupos microbianos foi reduzida na superfície da membrana DL devido provavelmente a deterioração da camada de poliamida fazendo com que a substância com propriedade antimicrobiana seja incorporada pela célula e atue no controle do crescimento dos grupos microbianos (TAMAYO *et al.*, 2014).

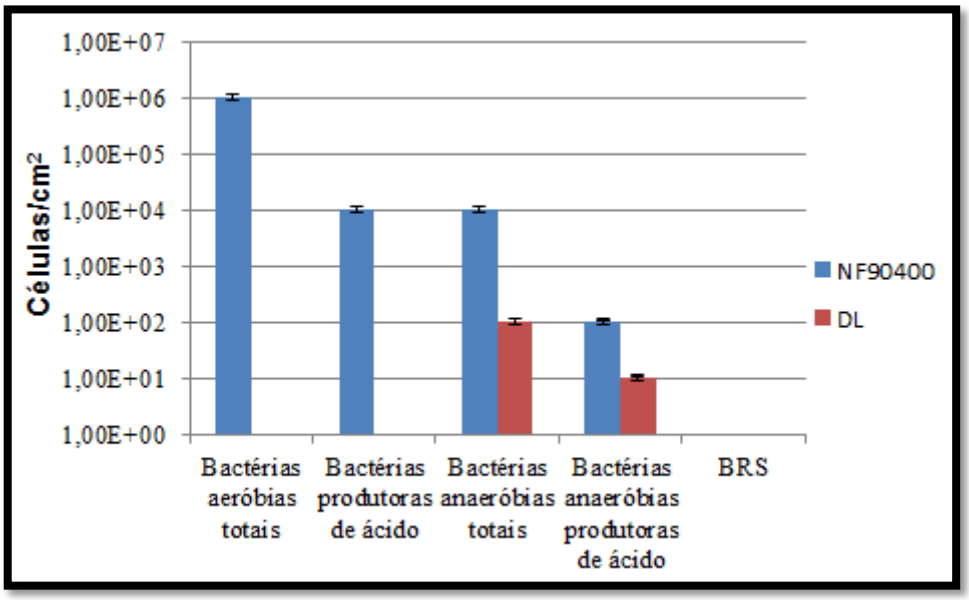

Figura 25. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas NF90400 e DL, em 16 dias de processo.

5.2.2 Ensaio Estático com Membrana Fibra Oca

A figura 26 exibe o resultado da quantificação das células sésseis aderidas a superfície da membrana de fibra oca durante o tempo de contato de 8 e 16 dias em sistema estático.

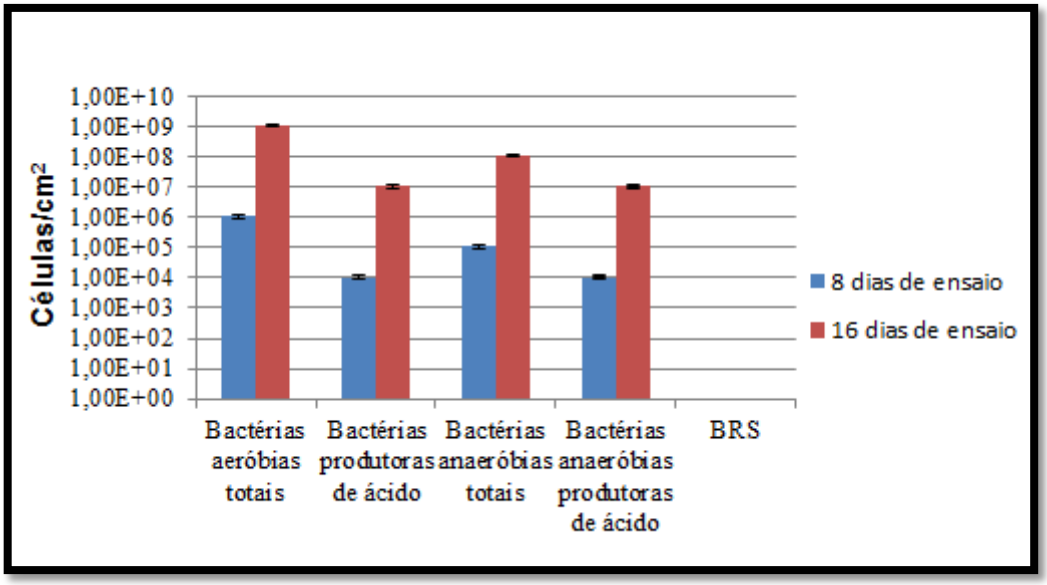

Figura 26. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície da membrana fibra oca com 8 e 16 dias de processo.

Analisando os resultados acima observa-se que quanto maior o tempo de contato da membrana com o fluido, mais células sésseis foram aderidas. Isto evidencia que superfícies poliméricas composta de PA tendem a propiciar uma maior aderência de células microbianas e formação de biofilme. Isto ocorre possivelmente devido as características físico-químicas da estrutura da camada seletiva.

Habimana e colaboradores (2014) afirmam que membranas de nanofiltração de PA tendem a facilitar uma maior adesão de células devido a sua composição química, rugosidade e outras características da membrana.

Terada e co-autores (2005) realizaram um estudo utilizando membranas de nanofiltração com diferentes superfícies poliméricas e constataram que membranas com superfícies mais rugosas tendem a ter maior adesão de células durante o decorrer do processo do que as lisas.

5.2.3 Ensaio Estático Abiótico Utilizando Membrana Fibra Oca e Plana

Os resultados da quantificação dos micro-organismos planctônicos antes e após o contato com o biocida e o anti-incrustante são observados na figura 27. Observa-se que houve uma redução da densidade populacional de 100% para os micro-organismos aeróbios e de mais de 50% para os micro-organismos anaeróbios, evidenciando a eficiência do biocida.

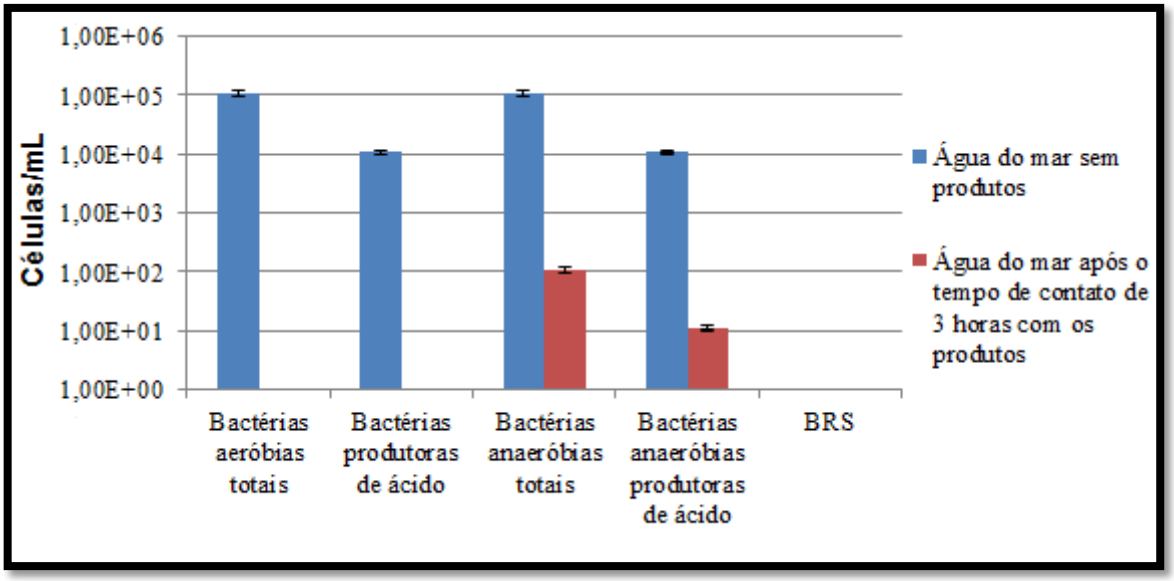

Figura 27. Micro-organismos planctônicos presentes na água do mar antes e após a adição de biocida e anti-incrustante.

A concentração das células sésseis aderidas as superfícies poliméricas ao final de 8 e 16 dias nos ensaios estáticos com a presença de biocida e anti-incrustante no fluido evidenciaram que houve uma inibição de 100%, constando a eficácia do biocida.

5.2.4 Caracterização Morfológica e Estrutural das Membranas Antes e Após o Experimento Estático

A figura 28 exibe as micrografias de MEV e os gráficos de espectroscopia por energia dispersiva das membranas de fibra oca utilizadas nos ensaios estáticos. A figura 28a mostra a superfície da membrana limpa, apresentando traços de alumínio, cálcio e vanádio na sua estrutura. Observa-se que esta membrana apresenta uma superfície granular dispersa e estruturas de poros visíveis.

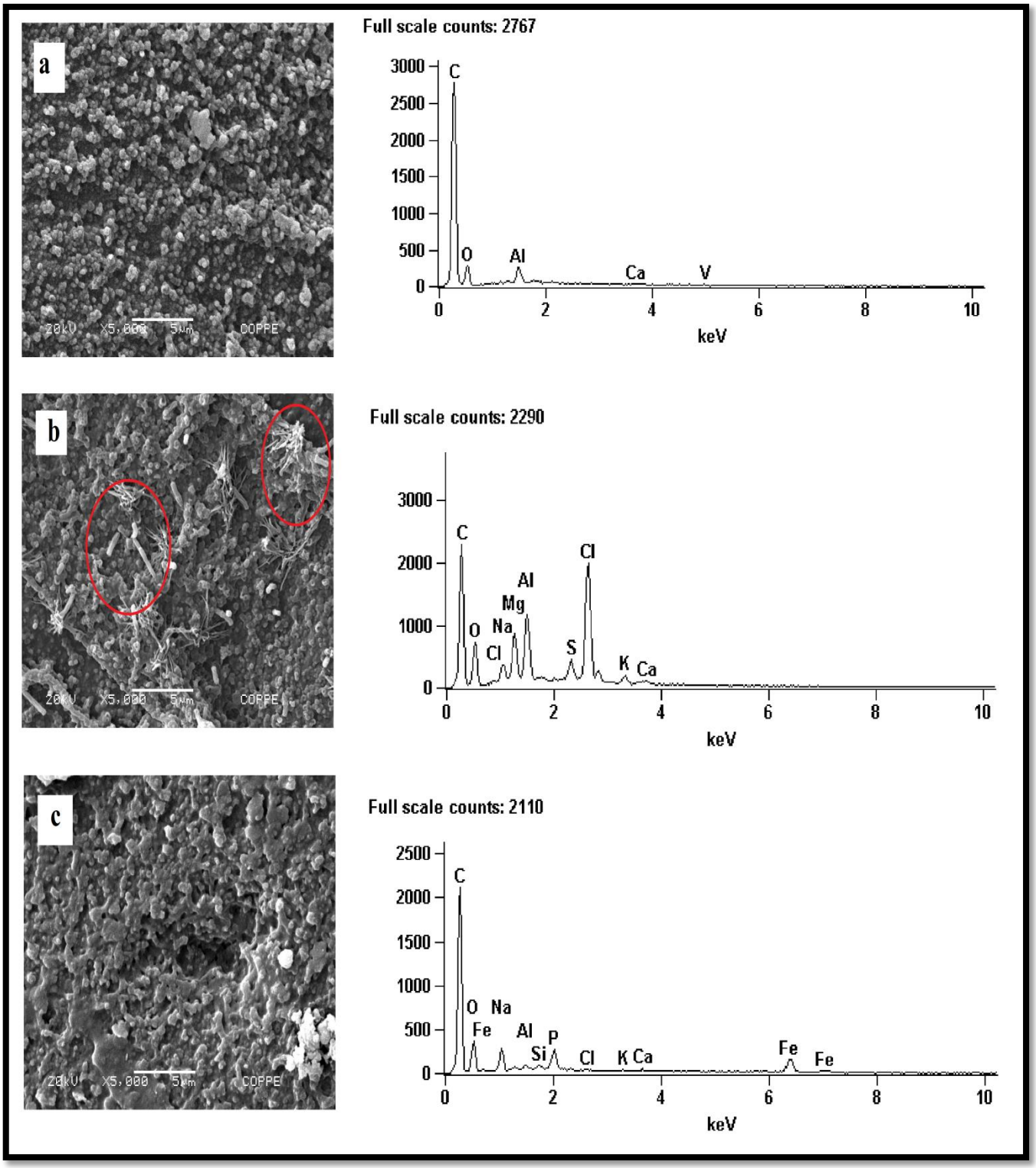

Figura 28. Micrografias de MEV das superfícies da membrana fibra oca antes e após imersão no fluido: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x).

Após 8 dias de contato com a água do mar, pode-se observar que o biofilme formado na superfície da membrana apresenta basicamente morfologia de bastonetes. O gráfico de EDS desta membrana indica que ocorreu a aderência de diferentes substâncias químicas na

superfície da poliamida e isto pode ter ocorrido possivelmente devido as propriedades hidrofílicas e rugosas desta membrana (Figura 28B).

Na figura 28c observa-se a microestrutura e o gráfico de EDS da membrana condicionada no fluido com a adição de biocida e anti-incrustante. Não foi encontrada nenhuma evidência de formação de biofilme nesta membrana e isto confirma os resultados obtidos nas quantificações dos micro-organismos sésseis. No entanto, observa-se que houve uma alteração significativa na morfologia da membrana e que o anti-incrustante utilizado não foi eficiente, uma vez que constatou-se a adesão de diversos incrustantes na superfície.

Saha e Joshi (2009) investigaram o efeito do tipo de monômero utilizado na preparação de membranas de PA sob as propriedades de transporte e rejeição. Eles caracterizaram as propriedades físico-químicas das membranas testadas e concluíram que a membrana que apresentou o menor valor de ângulo de contato (65) e maior valor de rugosidade (151,72 nm) foi a que apresentou os piores valores de fluxo permeado e rejeição.

As micrografias da membrana NF90400 podem ser observadas na figura 29.

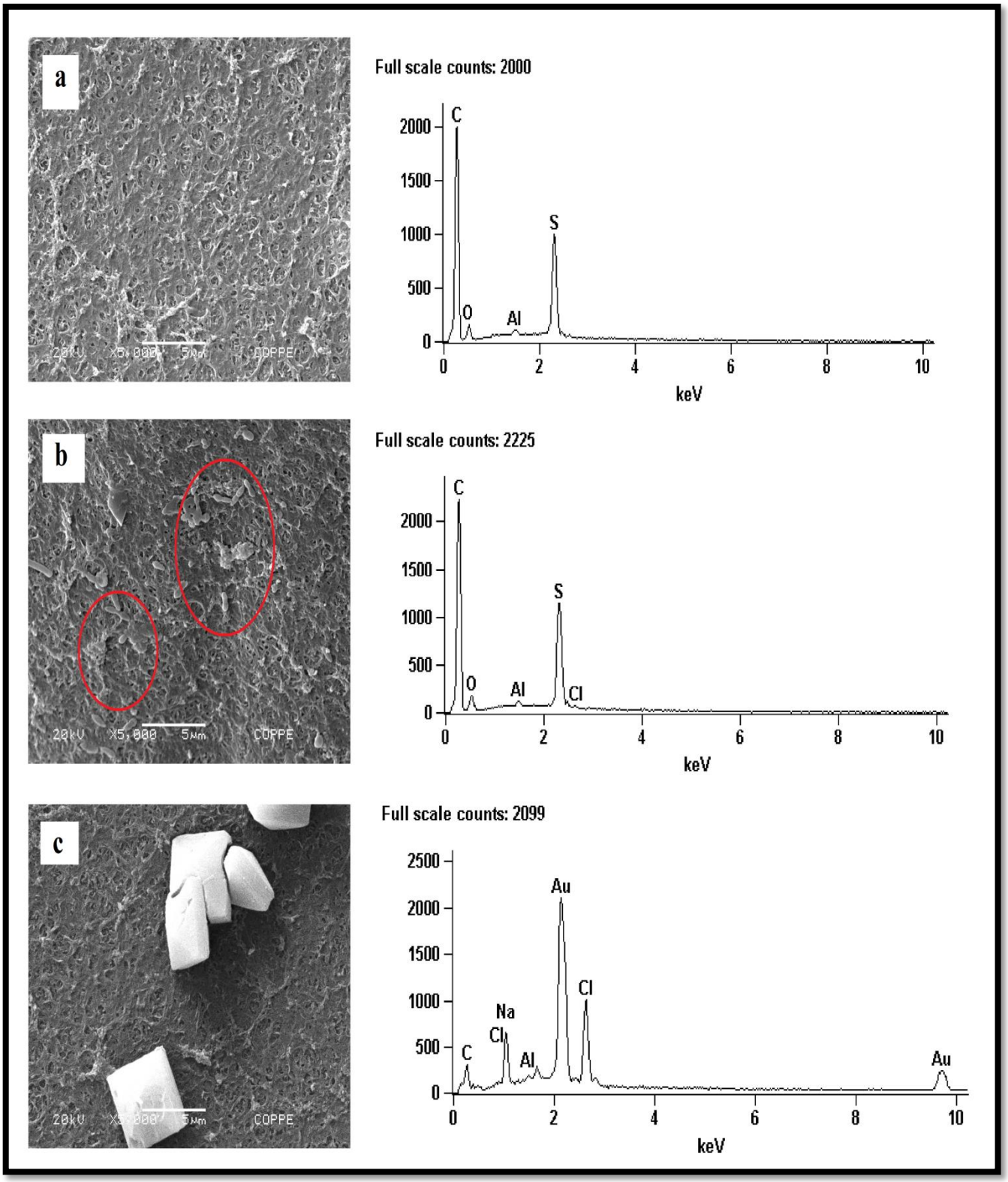

Figura 29. Micrografias de mev das superfícies da membrana NF90400 antes e após imersão na água do mar: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x).

Na imagem 29a pode-se observar a superfície da membrana limpa e sua rugosidade antes do ensaio com a água do mar. O biofilme formado sob a camada seletiva é visualizado na imagem 29b. No ensaio com adição de biocida e anti-incrustante não foi observado a

presença de células e biofilme na superfície da membrana (Figura 29c). Esta observação está de acordo com o resultado obtido da quantificação das células sésseis após o período de 8 e 16 dias. Ademais, pode-se observar a presença de precipitados na superfície da membrana utilizada no ensaio contendo anti-incrustante (Figura 29c). Esses resultados corroboram para a ineficácia do anti-incrustante utilizado e é importante ressaltar que o pico de ouro presente no gráfico de EDS da figura 29c é devido à metalização da amostra.

De acordo com SU e colaboradores (2012), a adição de inibidores de incrustações dificilmente consegue obter um efeito satisfatório na prevenção de deposição de cristais inorgânicos.

A figura 31 exibe o MEV e o gráfico de EDS da membrana DL antes e após o contato com a água do mar. É importante ressaltar que dentre as membranas testadas neste estudo, esta é a que apresenta a superfície menos rugosa (Figura 30a), corroborando para uma menor adesão de incrustantes (compostos orgânicos, inorgânicos e biofilme) durante a exposição no fluido do processo (Figura 30b e 30c). Pode-se notar que não houve mudança significativa na morfologia da membrana durante a exposição à água do mar.

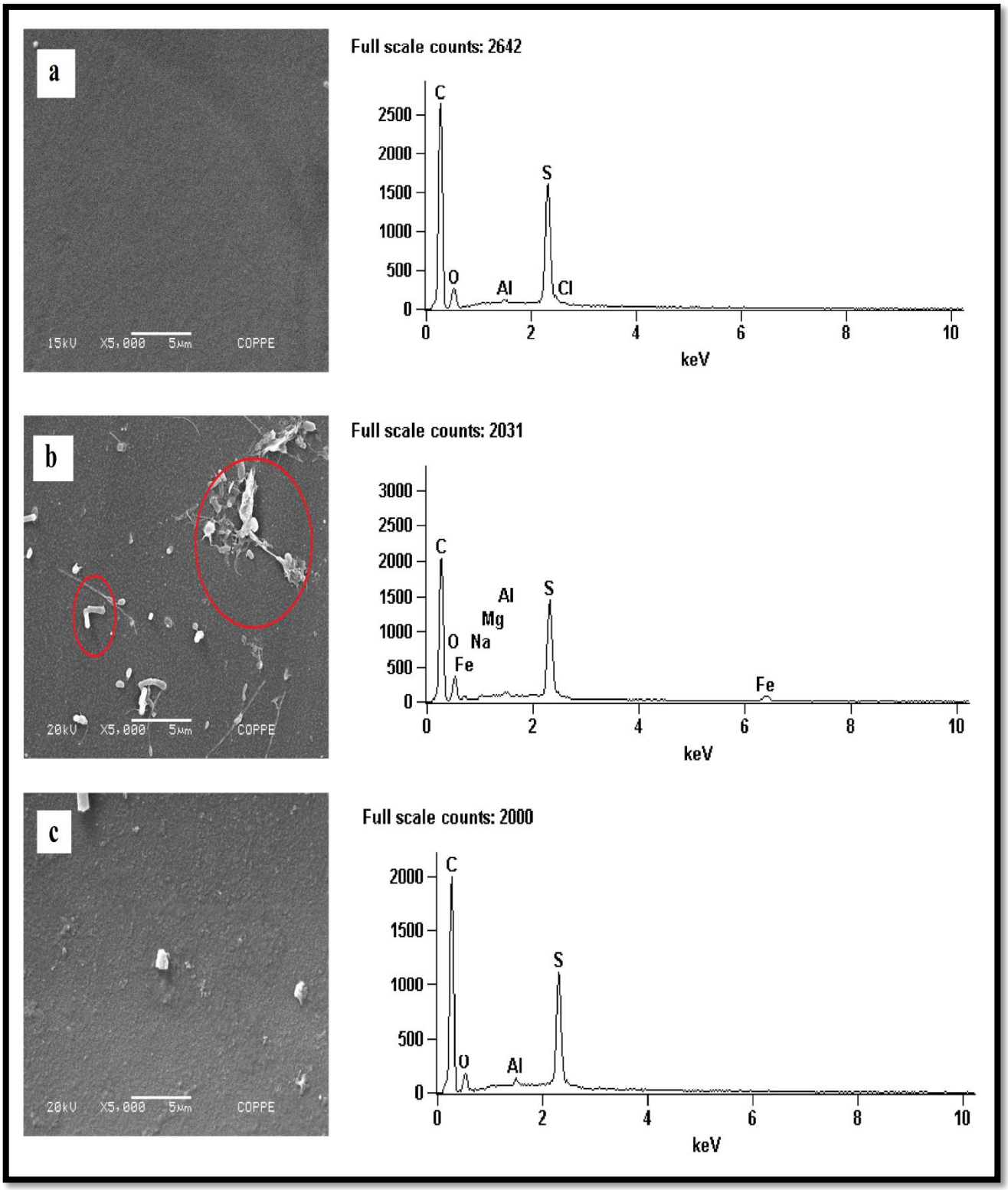

Figura 30. Micrografias de MEV das superfícies da membrana DL antes e após imersão na água do mar: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x).

Por intermédio das análises da morfologia, caracterização química da membrana e das quantificações das células sésseis, constatou-se que a membrana DL é a que apresenta melhores características superficiais, visto que obteve-se o menor número de células sésseis

aderidas à superfície frente às outras membranas (Figura 31) e sofreu menores alterações na morfologia durante os ensaios em sistema estático.

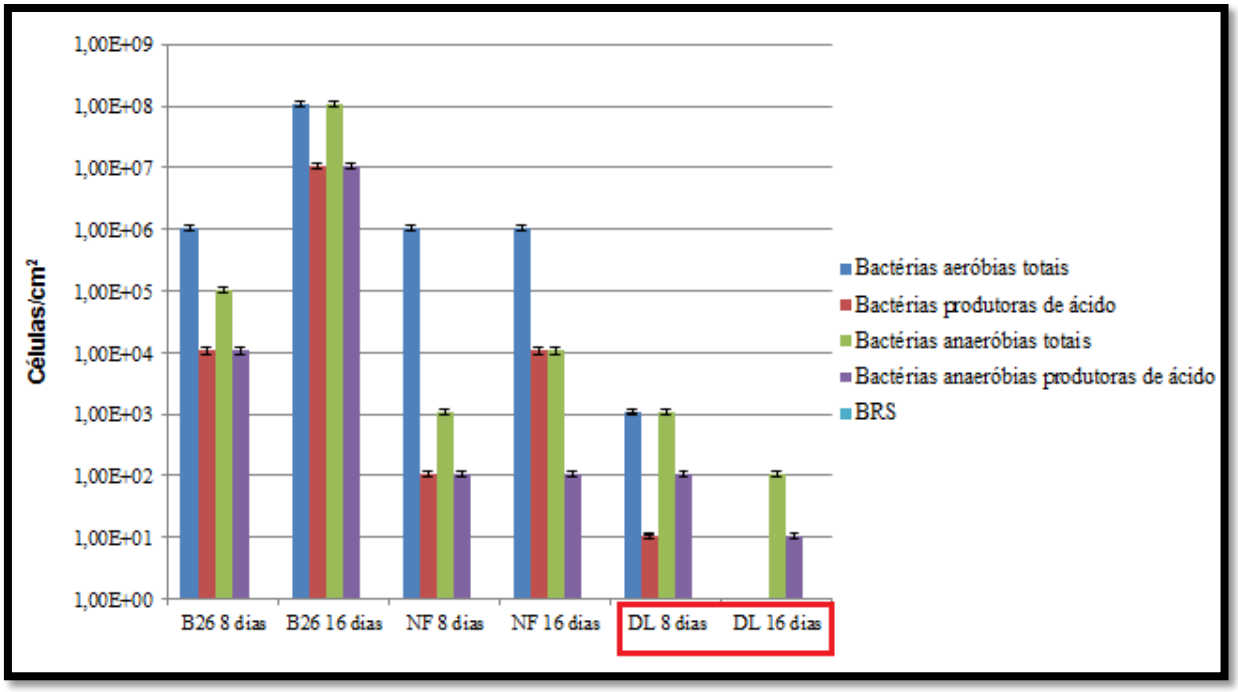

Figura 31. Micro-organismos sésseis aderidos em diferentes membranas durante o tempo de exposição de 8 e 16 dias.

De acordo com Shirley *et al.*, 2014 a modificação da superfície polimérica por adição de nanopartículas de TiO_2 inibe as interações entre os incrustantes orgânicos e a superfície da membrana, reduzindo a formação de bioincrustação na superfície polimérica.

Myint e co-autores (2010) averiguaram a adesão de células em diferentes membranas em sistema sem fluxo permeado e concluíram que membranas mais hidrofóbicas propiciaram uma melhor aderência de células na superfície.

5.3 EXPERIMENTO DINÂMICO

5.3.1 Caracterização Inicial das Membranas

A tabela 10 mostra os valores de fluxo permeado e rejeição a sulfato das membranas NF90400 e DL na etapa de compactação e rejeição.

O processo de compactação e rejeição das membranas foram realizado utilizando-se respectivamente, água deionizada e solução a 2600 de $MgSO_4$, e empregando-se as mesmas condições operacionais estabelecidas para os experimentos de permeação com água do mar,

ou seja, temperatura de 25ºC e pressão de 15 bar.

Tabela 10. Valores de fluxo permeado e rejeição de sulfato das membranas NF90400 e DL utilizadas nos ensaios sem e com adição de biocida e anti-incrustante.

Membrana	**Ensaio**	**Fluxo permeado(L. m^{-2}. h^{-1})**	**Rejeição (%)**
NF90400 (A)	Sem adição de produtos	24,47	71,00
DL (B)		28,77	88,57
NF90400 (C)	Com adição de produtos	32,65	86,66
DL (D)		25,57	92,50

Observa-se que houve uma variação do percentual de rejeição e do fluxo permeado. Isto pode ter ocorrido devido a heterogeneidade da superfície estrutural da PA e/ou problemas de fabricação e manuseio, tendo em vista que a camada é bastante sensível.

5.3.2 Seletividade versus Fluxo Permeado Durante os PSM

A figura 32 apresenta os valores de fluxo permeado e percentual de rejeição de sulfato das membranas NF90400 e DL em sistema sem adição de biocida e anti-incrustante. Observa-se que ambas as membranas apresentaram uma variação do fluxo permeado durante os 8 dias de processo.

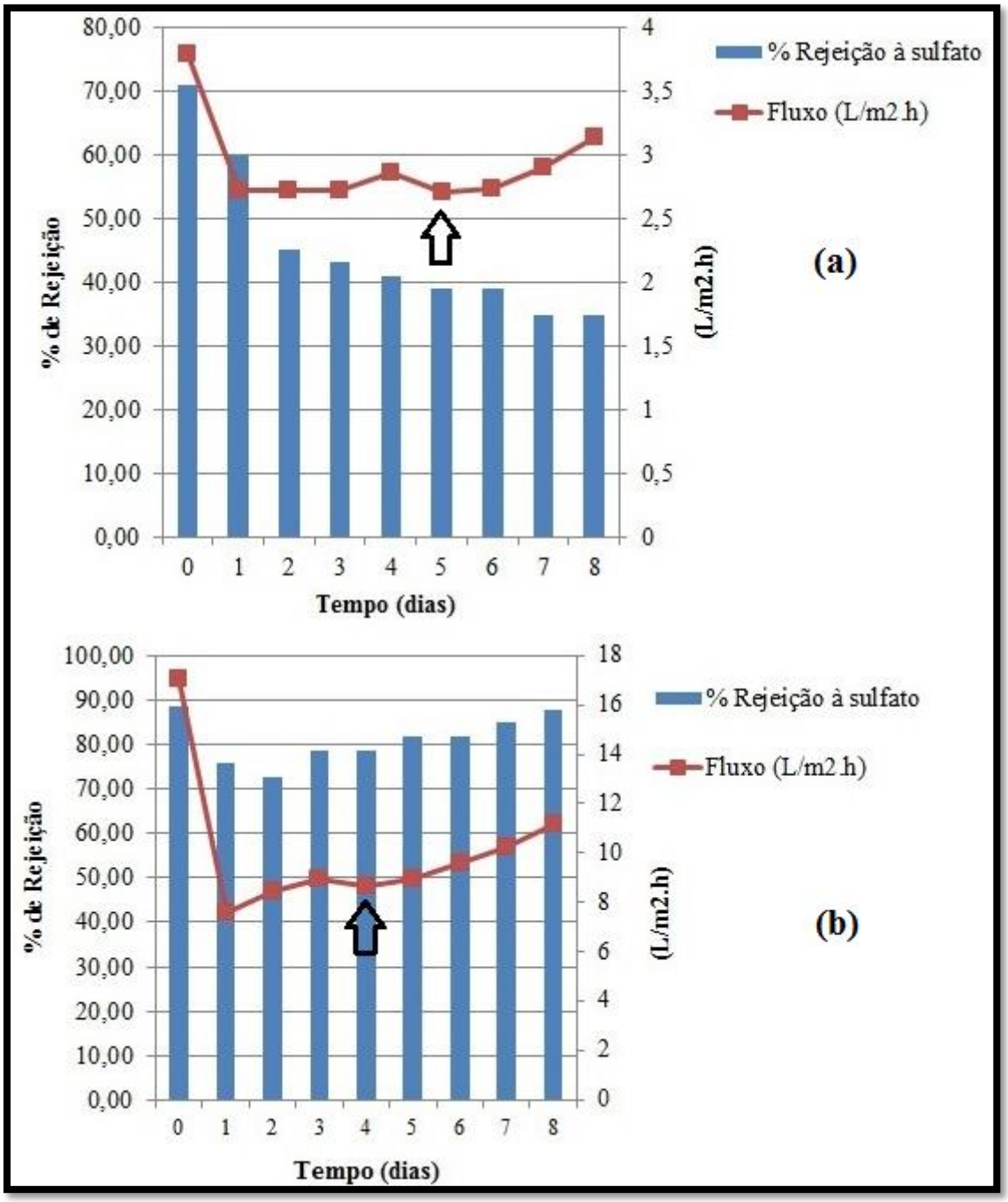

Figura 32. Fluxo e percentual de rejeição à sulfato das membranas em sistema sem adição de biocida e anti-incrustante: (a) NF90400 e (b) DL.

O fenômeno de polarização de concentração, seguido de incrustações químicas e biológicas foram notadas em ambos os ensaios, uma vez que verificou-se a perda da eficiência do processo, através da redução do fluxo permeado no início do ensaio. No entanto, embora as duas membranas tenham apresentado problemas de adsorção de compostos orgânicos, inorgânicos e formação de biofilme na superfície durante os ensaios, a membrana DL apresentou valores de fluxo e rejeição superiores ao da membrana NF90400 durante todo o

decorrer do processo. Este fato pode ser devido à membrana DL apresentar melhores propriedades superficiais conforme evidenciado nos ensaios em sistema estático.

A rejeição a sulfato é uma forma de caracterizar membranas de nanofiltração e avaliar as propriedades de repulsão eletrostática das membranas. Em membranas de NF, a rejeição ocorre principalmente por dois mecanismos: tamanho do íon e carga. Sendo assim, pode-se observar que a membrana NF90400 apresentou uma grande variação na rejeição de sulfato. Desta forma, apresentando um declínio ao redor de 40% no percentual de rejeição.

No ensaio com a membrana DL, o percentual de rejeição variou entre 72 e 87%, indicando ser eficiente na remoção dos íons bivalentes presentes na água do mar (Figura 32b) e alta estabilidade da membrana até oito dias de processo de permeação.

Asapu e colaboradores (2014) investigaram a baixa incrustação em membranas modificadas através da adsorção de metais com propriedades anti-bactericidas, tais como o cobre. Eles concluíram que a modificação da superfície polimérica através da adição de metais biocidas favoreceu a uma maior resistência a bioincrustação seguido de um menor declínio do fluxo permeado.

Saha e Joshi (2009) estudaram o efeito da variação da estrutura de PA nas propriedades de rejeição e fluxo permeado. Observaram que a rugosidade da superfície da PA tem uma forte correlação com o fluxo da membrana. Sendo assim, isto justifica o fato da membrana NF90400 apresentar fluxo permeado menor do que a DL, uma vez que apresenta a superfície mais rugosa, conforma ilustrado na seção 5.2.4.

A figura 33 apresenta os valores de fluxo permeado e rejeição de íons sulfatos das membrana NF90400 e DL com adição de biocida e anti-incrustante na água do mar antes do processo**.**

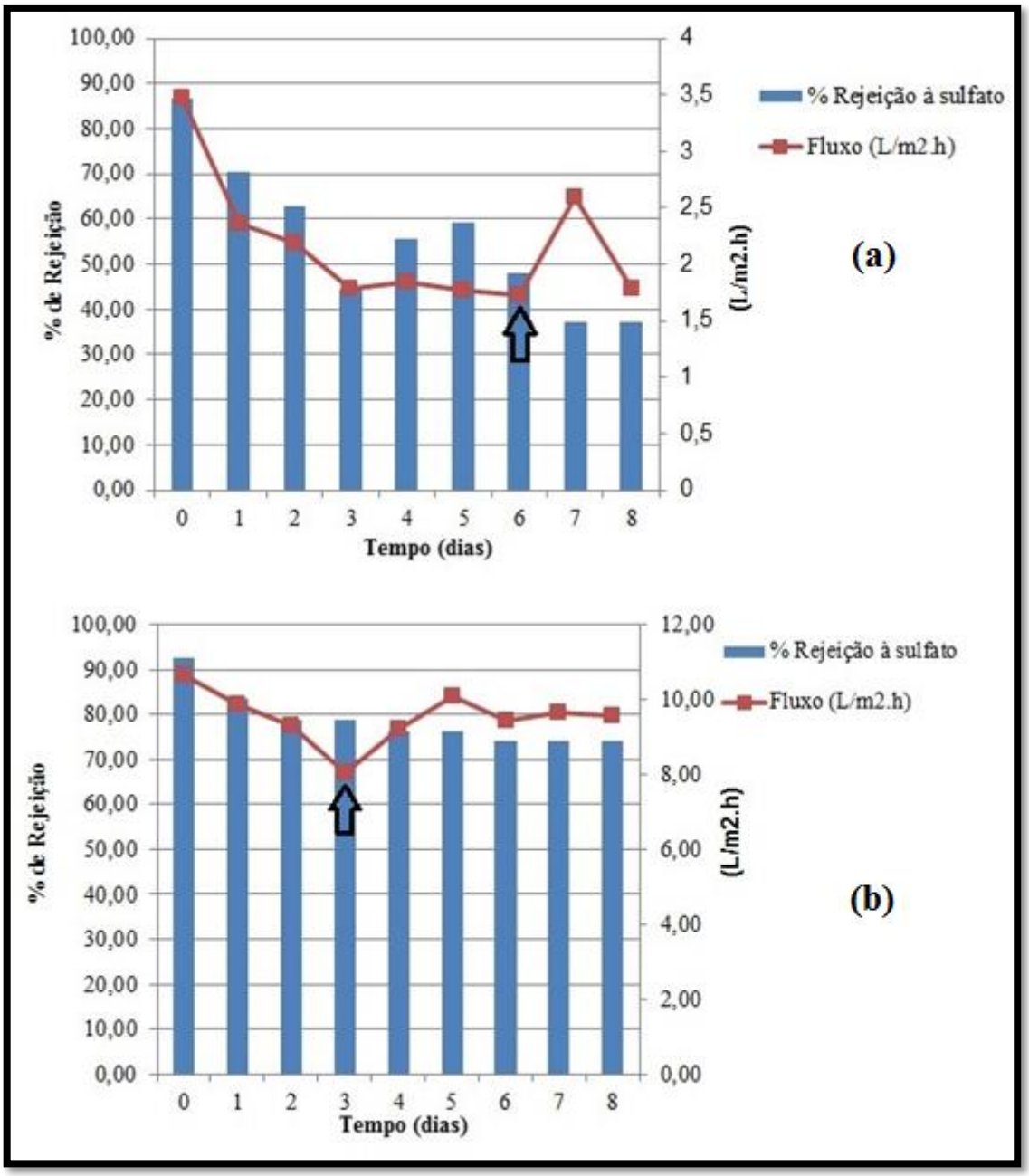

Figura 33. Fluxo e percentual de rejeição à sulfato das membranas em sistema com adição de biocida e anti-incrustante: (a) NF90400 e (b) DL.

Como pode ser visto, ambos os gráficos apresentaram uma variação do fluxo e do percentual de rejeição, evidenciando que a adição de biocida e anti-incrustante no sistema dinâmico não se mostraram muito eficiente, uma vez que os valores de rejeição para ambas as membranas não apresentaram diferenças significativas entre os ensaios com e sem adição de biocida e anti-incrustante, onde a membrana NF90400 apresentou rejeição média de 45% e a membrana DL de 80% no ensaio sem adição de biocida e anti-incrustante, e de 57% e 78% no ensaio com adição de biocida.

Herzberg *et al.*, 2009 mostraram que o declínio do fluxo permeado e da rejeição são influenciados pela formação de biofilme na superfície da membrana.

Huang (2013) investigou a influência da formação de biofilme sobre o fluxo permeado durante o PSM e descobriram que a principal causa da perda da permeabilidade é ocasionada pela presença de células vivas embebidas no EPS, gerando um incremento na resistência hidráulica do fluxo.

Durante os ensaios de permeação utilizando as membranas NF90400 e DL observou-se um aumento nos valores de fluxo permeado, assinalado pelas setas nas figuras 32 e 33. Isto pode ter ocorrido possivelmente devido a degradação da camada de PA.

5.3.3 Quantificação Microbiológica

Os resultados referentes à contagem de micro-organismos sésseis no biofilme aderido sobre as membranas utilizadas no sistema sem adição de biocida e anti-incrustante podem ser observados na figura 34. Nota-se que em ambas as membranas houve a formação de biofilme, porém, assim como no ensaio estático, a membrana DL apresentou características superficiais que possibilitaram a atuação de forças de repulsão eletrostática entre os micro-organismos e a superfície diminuindo a aderência de células e posterior formação do biofilme. Sendo assim, é possível notar uma diferença considerável dos grupos microbianos quantificados de uma membrana para a outra. As BRS não estavam presentes no biofilme formado em todos os ensaios realizados.

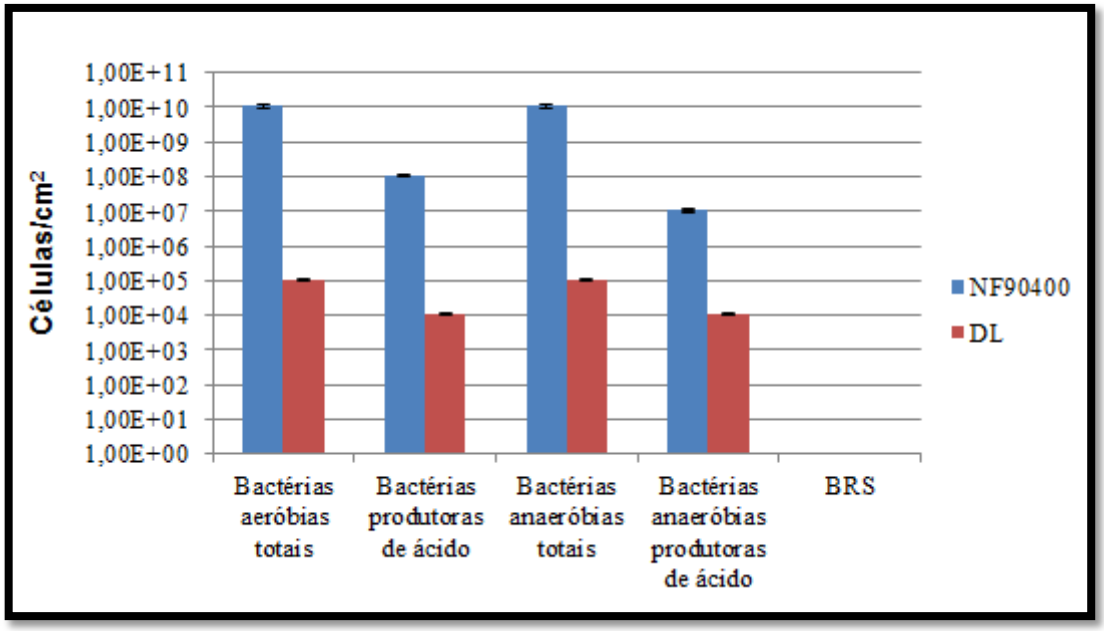

Figura 34. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas durante 8 dias de processo na ausência do biocida e do anti-incrustante .

A superfície das membranas NF90400 e DL após a permeação da água do mar sem adição de biocida e anti-incrustante pode ser observada na figura 35. Nota-se que houve a formação de uma película, possivelmente devido a formação do biofilme.

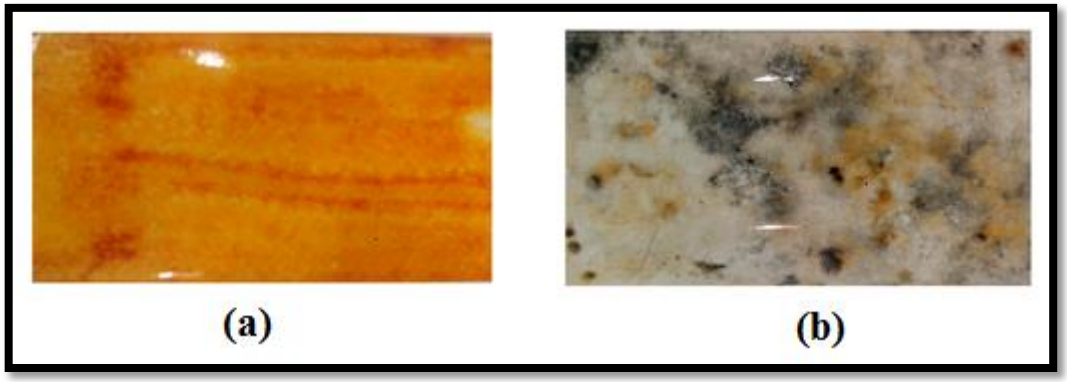

Figura 35. Superfície das membranas de nanofiltração nos sistemas contendo água do mar sem adição e biocida e anti-incrustante:(a) NF90400 e (b) DL.

A figura 36 mostra os resultados da concentração dos micro-organismos sésseis aderidos na superfície das membranas no sistema com adição de biocida e anti-incrustante. Ressalta-se que houve o crescimento tanto de micro-organismos aeróbios quanto de micro-organismos anaeróbios na superfície da membrana.

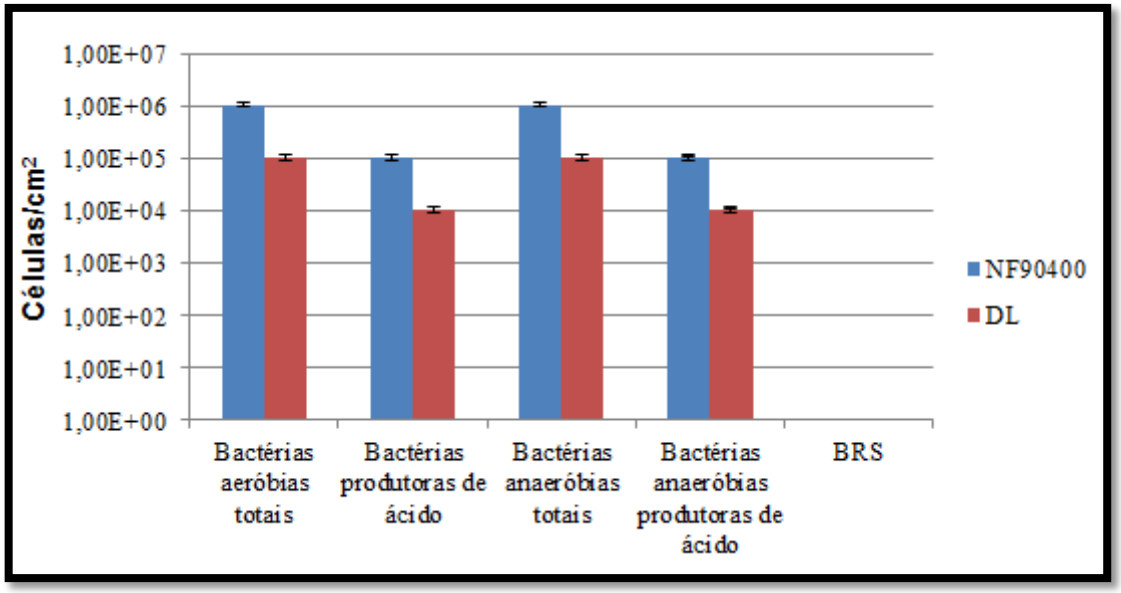

Figura 36. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas durante 8 dias de processo em sistema contendo biocida e anti-incrustante.

Ao compararmos os sistemas sem e com adição de biocida, observa-se uma inibição significativa na formação de biofilme quando utilizada a membrana NF90400 (Figura 37). Nos sistemas aonde se empregou a membrana DL, não houve interferência do biocida na formação de biofilme.

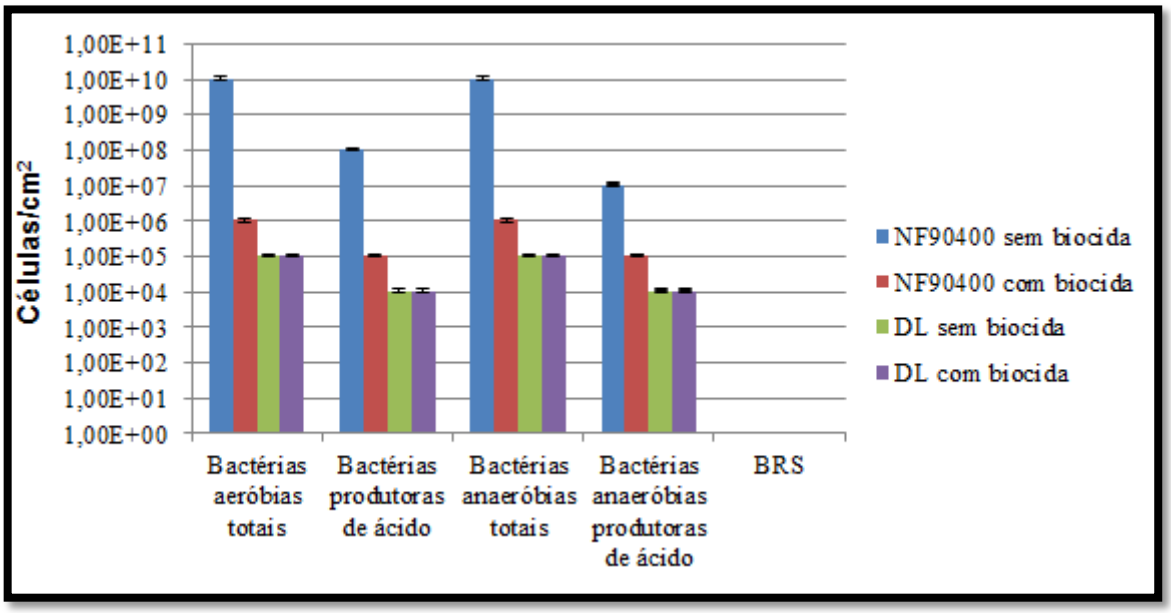

Figura 37. Micro-organismos sésseis aderidos à superfície das membranas utilizadas nos sistemas com e sem adição de biocida.

A formação de uma película sobre a superfície das membranas utilizadas no sistema com adição de produtos pode ser observada na Figura 38. Observa-se que há formação de incrustação nas duas membranas.

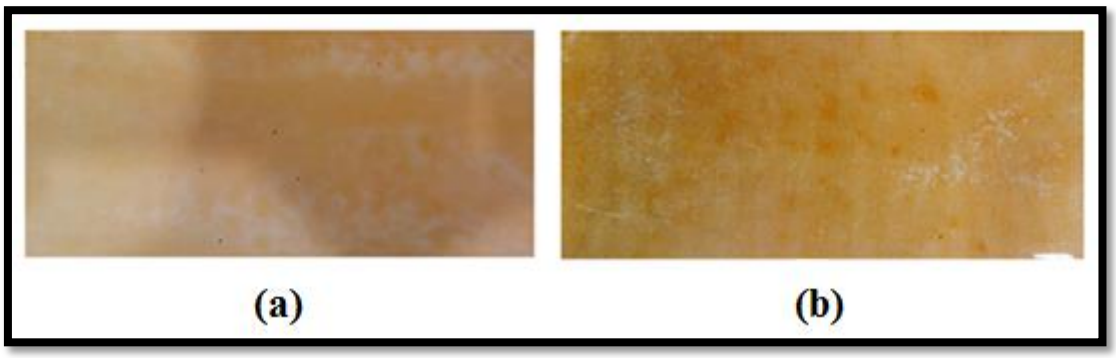

Figura 38. Superfície das membranas de nanofiltração após a retirada do sistema contendo água do mar com adição de biocida e anti-incrustante: (a) NF90400 e (b) DL.

5.3.4 Caracterização Morfológica das Membranas Antes e Após o Experimento Dinâmico

As imagens da superfície das membranas NF90400 e DL após o ensaio podem ser observadas na figura 35 e 38. Após o tempo de processo de 8 dias, todas as membranas apresentaram alteração na morfologia, evidenciando a formação de incrustações na camada de PA. A formação de incrustações por matéria orgânica, polissacarídeo e material inorgânico pode alterar substancialmente as propriedades superficiais da membrana de acordo com HABIMANA *et al.*, 2014.

Durante o ensaio de permeação observou-se a presença de ferro nas amostras permeadas coletadas do sistema, possivelmente devido à corrosão das canaletas do módulo de permeação. Tal fato justifica o aparecimento dos picos de ferro (Fe) nos espectros de EDS das membranas após o processo.

O biofilme formado sobre a superfície das membranas NF90400 e DL pode ser observados nas figuras 39b, 39c, 40b e 40c. A adição de anti-incrustante nos sistemas não inibiu a adsorção de cristais inorgânicos na superfície de ambas as membranas, conforme pode ser observado nos espectros de EDS das membranas após o período de 8 dias (Figura 39 e 40). Segundo Krivorot *et al.*, 2011, esses cristais podem ser responsáveis pelo declínio do fluxo através do bloqueio dos poros.

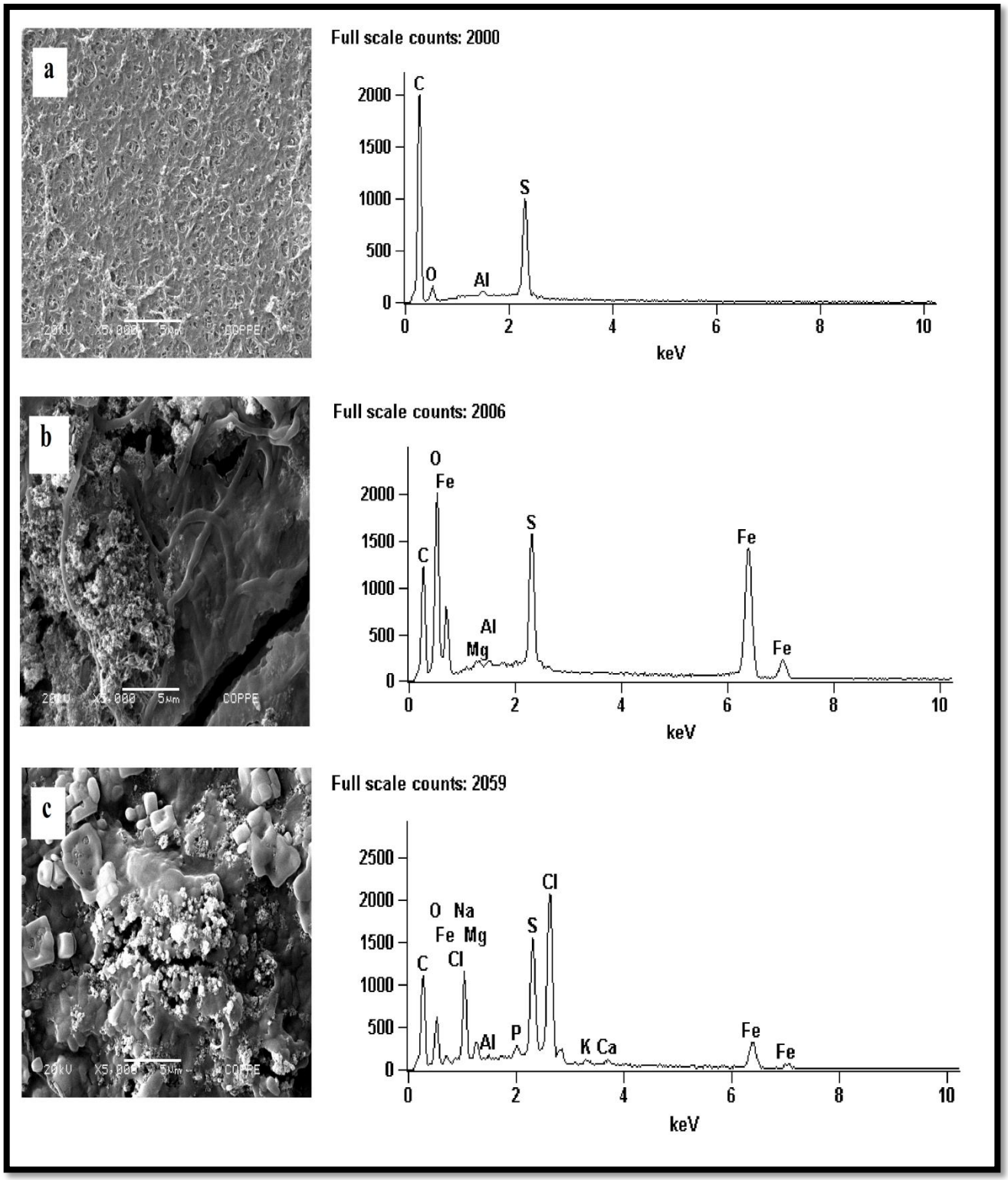

Figura 39. Micrografias de MEV das superfícies da membrana NF90400 antes e após o PSM: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x).

O aumento do fluxo nos sistemas utilizando a membrana NF90400 aliado à redução do percentual de rejeição a SO_4^{-2} pode está correlacionado com a possível deterioração da PA,

conforme a fissura ilustrada na figura 39b. A degradação das membranas pode ter sido ocasionada pela formação de biofilme, pois Artham *et al.*, 2009 afirmam que o biofilme aderido nas superfícies das membranas altera as propriedades da superfície e gera efeitos desastrosos.

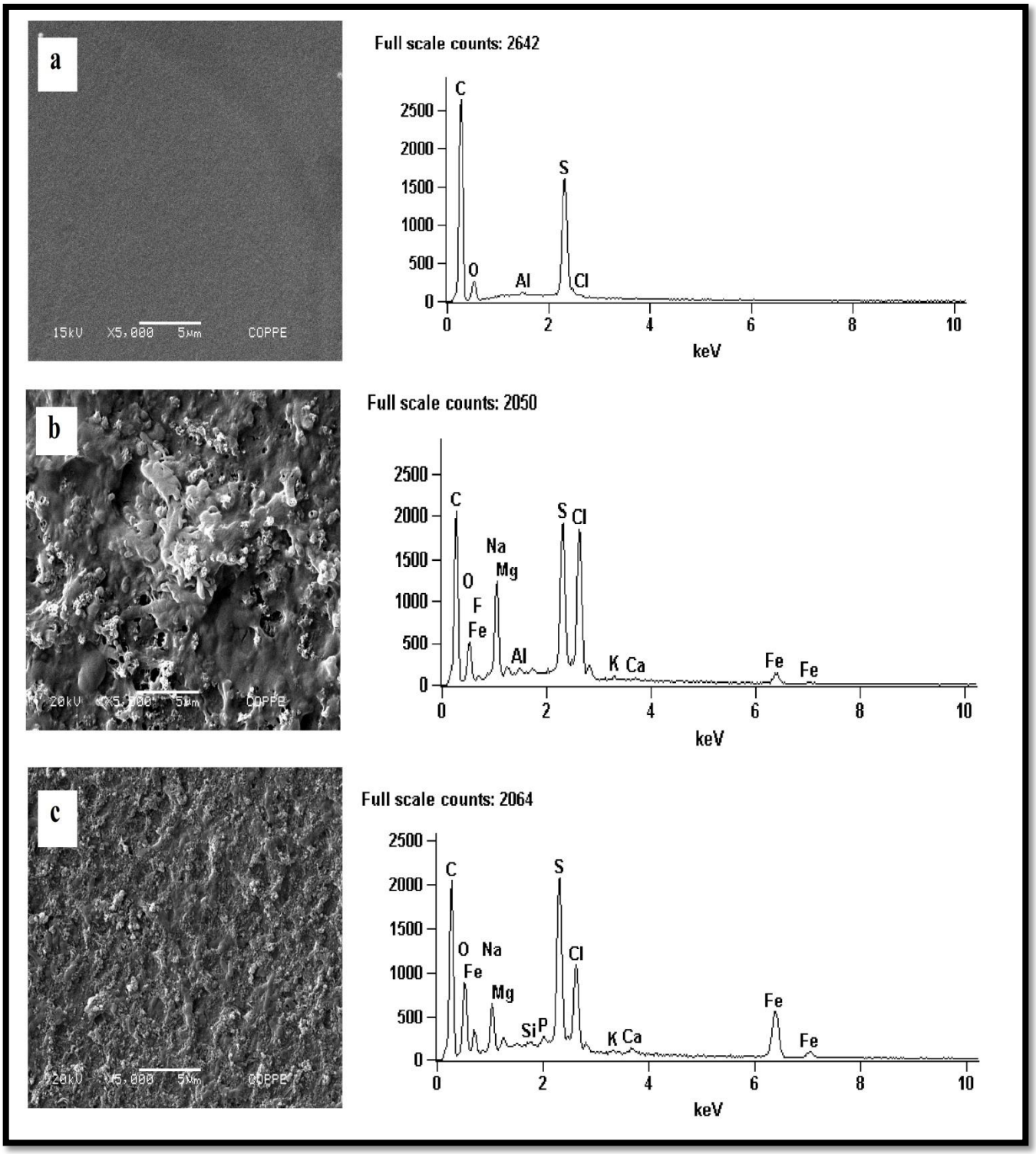

Figura 40. Micrografias de MEV das superfícies da membrana DL antes e após o PSM: a) virgem, b) sem biocida, c) com biocida (5000x).

Conforme mencionado na revisão bibliográfica, as propriedades superficiais da membrana (hidrofilicidade, rugosidade e carga superficial) estão diretamente relacionadas com o incremento da incrustação durante os PSM. Embora não se tenha feito uma análise de microscopia de força atômica (AFM) para verificar a rugosidade das membranas utilizadas

neste estudo, as análises de MEV foram indicativas e mostraram que dentre as membranas comerciais utilizadas (NF90400 e DL), a DL é a que apresenta uma superfície menos rugosa. Desta forma, a membrana NF90400 por apresentar uma superfície mais rugosa (Figura 39a) e uma menor concentração de óxido de titânio na superfície (Figura 22), auxiliou a maior adesão de células e formação de biofilme, conforme discutido na seção 5.3.3.

Subramani e Hoek (2008) e Myint *et al.*, 2010 mostraram que membranas com superfície mais rugosa propiciam uma maior aderência de células na camada seletiva, devido ao incremento da área superficial ocasionada pela presença de picos e vales na superfície, justificando os altos valores obtidos de adesão celular na membrana NF90400.

Capítulo 6
Conclusões e sugestões

6.1 CONCLUSÕES

✓ Os resultados com relação a concentração dos micro-organismos planctônicos presentes na água do mar demonstraram tanto a presença de bactérias aeróbias quanto de bactérias anaeróbias.

✓ Os resultados das quantificações dos micro-organismos sésseis aderidos a superfície das membranas de nanofiltração em sistema estático mostraram que houve aderência de células e posterior formação de biofilme em todas as membranas testadas em sistema utilizando-se água do mar *in natura*.

✓ A adição de biocida na água do mar impediu que houvesse a formação de biofilme na superfície das membranas B26, NF90400 e DL somente em sistema estático.

✓ A adição de biocida e anti-incrustante por um período de 3 horas permitiu uma inibição no número de bactérias aeróbias e anaeróbias.

✓ A membrana DL apresentou menor aderência de células frente às outras membranas durante os ensaios em sistema estático com duração de 8 e 16 dias , indicando ser a membrana mais hidrofílica e menos rugosa de todas as membranas testadas.

✓ As análises de difração de raios-x evidenciaram a presença de óxido de titânio na superfície das membranas comerciais, aumentando as características hidrofílicas das mesmas e reduzindo os problemas de bioincrustação.

✓ As imagens obtidas no MEV demonstraram as características morfológicas de todas as membranas utilizadas neste estudo, indicando que a membrana fibra oca apresenta maior rugosidade, justificando os altos valores obtidos na quantificação dos micro-organismos sésseis durante o experimento em sistema estático.

✓ Os resultados obtidos em sistema dinâmico demonstraram que a membrana NF90400

apresentou variações significativas nos valores de fluxo permeado e rejeição de sulfato durante os ensaios, indicando uma possível biodeterioração da camada seletiva.

✓ Das duas membranas comerciais testadas em sistema dinâmico, a DL foi a que apresentou o melhor fluxo permeado e seletividade, devido possivelmente a presença de nanopartículas de óxido de titânio.

✓ O anti-incrustante utilizado não influenciou o fluxo permeado durante o PSM e nem inibiu a aderência de cristais inorgânicos nas superfícies das membranas tanto em sistema estático quanto dinâmico.

6.2 SUGESTÕES

Para prosseguimento deste estudo, sugere-se:

✓ Avaliação das propriedades das superfícies das membranas de nanofiltração utilizando as técnicas de microscopia de força atômica e ângulo de contato.

✓ Avaliação da formação de biofilme na superfície de outras membranas comerciais de nanofiltração e membranas fabricadas no Brasil.

✓ Caracterização das comunidades bacterianas presentes nos biofilmes formados na superfície de membranas de nanofiltração utilizadas na dessulfatação da água do mar.

✓ Avaliação da biodegradação das membranas de nanofiltração.

✓ Realização de ensaios em sistema de permeação empregando-se outros produtos químicos anti-incrustantes.

✓ Realização de ensaios em sistema de permeação utilizando-se membranas de fibra oca fabricadas na COPPE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, M.A., ABDULALEEM, F.A., MUTIRI, A., UBAISY, A., 2000. **Biofouling in RO membrane systems Part 1: Fundamentals and control.** Desalination 132, 173–179.

AL-MALACK, M. H., ANDERSON, G. K., 1996. **Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater,** J. Membr.Sci.121, 59–70pp.

ALNNASOURI, M., DAGOT, C., PONS, M.-N., 2011. **Comparison of four methods to assess biofilm development**. Water Sci. Technol. 63, 432–439.

ALVES, T.L., 2006. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de Dessulfatação.** Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 143pp.

American Water Works Association, Research Foundation; Lyonnaise des Eaux; y **Water Research Commission of South Africa** – AWWARF, LDE Y WRC (1998).

ANDRADE, V.T., 2009. **Avaliação da toxicidade de água produzida tratada por processo evaporativo com a finalidade de reúso em solo.** Tese de doutorado em engenharia química. Universidade Federal Do Rio De Janeiro (Coppe).

ARIZA, M.J., BENAVENTE, J., RODRIGUEZ-CASTELLON, E., PALACIO, L., 2002. **Effect of hydration of polyamide membranes on the surface electrokinetic parameters: surface characterization by X-ray photoelectronic spectroscopy and atomic force microscopy.** J. Colloid Interface Sci. 247 149–158.

ARMOA, M.H.; JAFELICCI JR., M., 2011. **Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas.** Ciência & Tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal, v. 2, n. 1, p. 80-97, ISSN 2178-9436.

ARTHAM, T., SUDHAKAR, M., VENKATESAN, R., NAIR, C.M., MURTY, K.V.G.K., DOBLE, M., 2009. **Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water.** International Biodeterioration & Biodegradation 63, 884–890.

ASAPU, S., PANT, S., GRUDEN, C.L., ESCOBAR, I.C., 2014. **An investigation of low biofouling copper-charged membranes for desalination.** Desalination 338, 17–25.

ATKINSON, S., 2002. **US Membrane Separation Technology Markets Analyzed**. Membrane Technology, 9, pp 10-13.

BA, C., LADNER, D.A., ECONOMY, J., 2010. **Using polyelectrolyte coatings to improve fouling resistance of a positively charged nanofiltration membrane.** Journal of Membrane Science 347 (1–2),250–259.

BADER, M.S.H., 2007. **Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations.** Desalination 208, 159–168.

BAE, T.H., TAK, T.M., 2005. **Preparation of TiO2 self-assembled polymeric nanocomposite membranes and examination of their fouling mitigation effects in a membrane bioreactor system,** J.Membr. Sci. 266, 1–5.

BAKER, J. S.; DUDLEY, L. Y. 1998. **Biofouling in membrane system**, **Areview**. Desalination 118, 81-90.

BAKER, R. W., 2004. **Reverse Osmosis.** Membrane Technology and Applications, cap. V, England, John Wiley & Sons.

BEER, D., STOODLEY, P., 2006. **Microbial biofilms.** Prokaryotes, 1, pp. 904–937.

BELLONA,C., DREWES, J.E., 2005. **The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes.** JMembr. Sci. 249, 227–234.

BERESCHENKO, L.A., HEILIG, G.H.J., NEDERLOF, M.M., VANLOOSDRECHT, M.C.M., STAMS, A.J.M., EUVERINK, G.J.W., 2008. **Molecular characterization of the bacterial communities in the different compartments of a full scale reverse-osmosis water purification plant.** Appl.Environ.Microbiol.74, 5297–5304.

BERNSTEIN, R., BELFER,S., FREGER,V., 2011. **Bacterial attachment to RO membranes surface modified by concentration polarization enhanced graft polymerization.** Environ.Sci.Technol.45, 5973–5980.

BEVERIDGE, T.J., 1999. **Structures of gram-negative cell walls and their derived membrane vesicles.** J. Bacteriol. 181, 4725–4733

BEVERIDGE,T.J., 1981. **Ultra structure, chemistry, and function of the bacterial wall**. Int. Rev.Cytol.72, 229–317.

BHAVE, I.; RAMESH, R., 1991. **Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications.** New York: Chapman & Hall, 129, p. 83-84.

BIESHEUVEL,P.M., VAN DER VEEN,M.,NORDE,W., 2005. **A modified Poisson–Boltzmann model including charge regulation for the adsorption of ionizable polyelectrolytes to charged interfaces, applied to lysozyme adsorption on silica.** J.Phys. Chem.B 109, 4172–4180

BINMERDHAH, A.B., YASSIN, A. A. M., MUHEREI, M. A. J., 2010. **Petroleum Sci. Eng.** 70, 79.

BOUSSU, K., BRUGGENA, B.VAN., VOLODINB, A., HAESENDONCKB, C.VAN., DELCOURC, J.A., MEEREND, P.VAN., VANDECASTEELEA, C., 2006. **Characterization of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes.** Desalination 191, 245–253.

BOWEN, W.H., WELFOOT, J.S., 2002. **Modelling of membrane nanofiltration pores size distribution effects.** Chem. Eng. Sci. 57, 1393–1407.

BOWEN, W.R., DONEVA, T.A., 2000. **Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes: surface morphology, pore size distribution and adhesion.** Desalination, 129, 163–172.

BRACEIRO, A.P.S., 2014. **Utilização da Tecnologia de Separação por Membranas na Reabilitação de Sistemas de Tratamento de Água.** Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

BREUGELMANS, P., BARKEN, K.B. TOLKER-NIELSEN, T., HOFKENS, J., DEJONGHE, W., SPRINGAEL, D., 2008. **Architecture and spatial organization in a triple species bacterial biofilm synergisticall y degrading the phenylurea herbicide linuron.** FemsMicrobiol. Ecol.64, 271–282.

BRUGGEN, B.V., SCHAEP, J., WILMS, D., VANDECASTEELE, C., 1999. **Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration.** J. Membr. Sci. 156, 29–41.

BUCH, P.R., MOHAN, D.J., REDDY, A.V.R., 2008**. Preparation, characterization and chlorine stability of aromatic cyclo aliphatic polyamide thin film composite membranes.** J.Membr.Sci.309, 36–44.

C.Y. TANG, T.H. CHONG, A.G. FANE, 2011. **Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review.** Adv. Colloid Interface 164, 126–143.

CAMELO, C.A.M.G., 2011. **Reutilização de águas de tingimento através de nanofiltração.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal.

CAMESANO, T.A., LOGAN, B.E., 1998. **Influence of fluid velocity and cell concentration on the transport of motile and nonmotile bacteria in porous media.** Environ. Sci. Technol. 32, 1699–1708.

CARVALHO, R. B., 2005. **Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente.** Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CARVALHO, D. S., 2011. **Panorama e perspectivas de membranas poliméricas em células a combustível no Brasil e no mundo.** Tese de doutorado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos. Escola de química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CASTRO, P., HUBER, M.E., 2012. **Biologia Marinha.** Brasil: Artmed, 460pp.

CHARACKLIS W. G. AND MARSHALL K. C., 1990. ***Biofilms.*****Publ.** John Wiley, New York.

CHERYAN, M., 1998. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook.2° ed.** USA: CRC Press.

CHIANG, Y.C., CHANG,Y., CHUANG,C.J., RUAAN,R.C., 2012. **A facilez witter ionization in the interfacial modification of low Biofouling nanofiltration membranes.** J.Membr.Sci.389, 76–82.

CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M., 2000. **Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics**. Environmental Science Tecnhnology, v. 34, p. 3710-3716.

CONLON, W. J., MCCLELLAN, S. A., 1989. **Membrane softening: Treatment process comes of age.** J. AWWA 81(11), 47–51pp.

COSTA, A.C.M., 2009. **Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações.** Tese de doutorado em engenharia química. Universidade Federal Do Rio De Janeiro, Coppe.

COSTA, C. M. G. D., 2011. **Remoção de metais pesados de efluentes sintéticos aquosos por nanofiltração.** 2011. 105 f. Dissertação. Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CRAVO JUNIOR, W. B., FRANCA, F. P., 2000. **Variation in sessile microflora as function of flow velocity on coupons exposed to seawater.** World Journal of Microbiology & Biotechnology, Holanda, v. 16, p. 811-814.

COSTERTON, J.W., MARRIE, T.J., CHENG, K.J., 1985. **Bacterial Adhesion: Mechanisms and Physiological Significance**. Plenum Press, New York, p. 3.

DELCOUR,J., FERAIN,T., DEGHORAIN,M., PALUMBO,E., HOLS,P., 1999. **The biosynthesis and functionality of the cell-wall of lactic acid bacteria,** Antonie van Leeuwen- hoek 76, 159–184.

DESHMUKH, S.S., CHILDRESS, A.E., 2001. **Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry.** Desalination 140, 87–95.

DONLAN,R.M., 2002. **Biofilms: microbial life on surfaces.** Emerg. Infect. Dis. 8, (9).

ELIMELECH, M., ZHU, X.H., CHILDRESS, A.E., HONG, S., 1997. **Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes.** Journal of Membrane Science 127, 101e109.

ERIKSSON, P., 1988. **Nanofiltration extends the range of membrane filtration.** Environ. Prog.7(1), 58–62pp.

ERSAHIN, M.E., OZGUN, H., DERELI, R.K., OZTURK, I., ROEST, K., VAN LIER, J.B., 2012. **A review on dynamic membrane filtration: materials, applications and future perspectives**, Bioresource Technology, 122, 196-206.

FANE, A.G., FELL, C.J.D., 1987. **A review of fouling and fouling control in ultra-filtration.** Desalination 62, 117–136.

FARIDIRAD, F., ZOURMAND, Z., KASIRI, N., KAZEMI MOGHADDAMB, M., MOHAMMADI, T., 2014. **Modeling of suspension fouling in nanofiltration.** Desalination 346, 80–90.

FIGUERÊDO, E.P., 2012. **Avaliação da remoção do íon cádmio em solução aquosa utilizando processos de osmose inversa e nanofiltração**. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

FLEMMING, H. C.; WINGENDER, J., 2001. **The biofilm matrix.** Nature Reviews Microbiology, v. 8, p. 623-633.

FLEMMING, H.C., 1996. **Antifouling strategies in technical systems - a short review.** Water Sci. Technol., 34, 517–524.

FLEMMING, H.C., SCAULE, G., GRIEBE, T., SCHMITT, J., TAMACHKIAROWA, A.,1997. **Biofouling-the Achilles heel of membrane processes.** Desalination, 113, 215–225.

FLEMMING, H.C., SCHAULE, G., 1988. **Biofouling on membranes a microbiological approach,** Desalination 70, 95–119.

FLETCHER, M., 1996. **Bacterial attachment in aquatic environments: a diversity of surfaces and adhesion strategies, in: M. Fletcher (Ed.), Bacterial Adhesion: Molecular and Ecological diversity.** Wiley-Liss, New York, pp. 1–24.

FONSECA, A.C., SUMMERS, R.S., GREENBERG, A.R., HERNANDEZ, M.T., 2007. **Extra-Cellular Polysaccharides, Soluble Microbial Products, and Natural Organic Matter Impact on Nanofiltration Membranes Flux Decline.** Environ. Sci. Technol., 41, 2491-2497.

GARCÍA-MATIN, N., SILVA, V., CARMONA, F.J., PALACIO, L., HERNÁNDEZ, A., PRÁDANOS, P., 2014. **Pore size analysis from retention of neutral solutes through nanofiltration membranes. The contribution of concentration polarization.** Desalination 344, 1–11.

GEESEY,G.G., GILLIS,R.J., AVCI, R., DALY, D., HAMILTON, M., SHOPE, P., HARKIN, G., 1996. **The influence of surface features on bacterial colonization and subsequent substratum chemical changes of 316L stainless steel.** Corros. Sci. 38 (1), 73–95.

GOMES, A. S.,CLAVICO, E., 2005. **Propriedades físico-químicas da água.** Universidade Federal Fluminense – Dpto. de Biologia Marinha.

GORGOJO, P., JIMENEZ-SOLOMON, M.F., LIVINGSTON, A.G., 2014.**Polyamide thin film composite membranes on cross-linked polyimide supports: Improvement of RO performance via activating solvent.** Desalination 344, 181–188.

GU, J.D., 2003. **Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances**. International Biodeterioration & Biodegradation 52, 69–91.

GURGEL, C.A.V., QUEIROZ, G.B.,, SANTOS, E.L.S.C., GALVÃO, M.L.M., 2013. **Impactos de extração do petróleo (óleo e gás) no rio grande do norte, na região do alto do rodrigues/rn**. HolosEnvironment, Ano 29, v.3.

HABERT, A., C, BORGES, C.P., NÓBREGA, R., 2006. **Processos de Separação com Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 180pp.

HABIMANAA, O., SEMIÃO, A.J.C., CASEY E., 2014. **The role of cell-surface interactions in bacterial initial adhesion and consequent biofilm formation on nanofiltration/reverse osmosis membranes.** Journal of Membrane Science 454, 82–96.

HERZBERG, M., ELIMELECH, M., 2007. **Biofouling of reverse osmosis membranes: role of biofilm-enhanced osmotic pressure.** J. Membr. Sci. 295, 11–20.

HERZBERG, M., KANG, S., ELIMELECH, M., 2009. **Role of extracellular polymeric substances (EPS) in biofouling of reverse osmosis membranes.** Environ.Sci.Technol. 43, 4393–4398.

HILAL, N., KOCHKODAN, V., AL-KHATIB, L., 2004. **Surface modified polymeric membranes to reduce (bio)fouling: a microbiological study using E. coli.** Desalination, v. 167, pp. 293-300.

HUANG, L.N., DE WEVER, H., DIELS, L., 2008. **Diverse and distinct bacterial communities induced biofilm fouling in membrane bioreactors operated under different conditions.** Environ. Sci. Technol. 42, 8360–8366.

HUANG, X., GUILLEN, G.R., HOEK, E., 2010. **A new high pressure optical membrane module for direct observation of seawater RO membrane fouling and cleaning.** J.Membr.Sci.364, 149–156.

HUANG, S., VOUTCHKOV, N., JIANG, S.C., 2013. **Investigation of environmental influences on membrane biofouling in a Southern California desalination pilot plant.** Desalination 319, 1–9.

HUERTAS, E., HERZBERG, M., ORON, G., ELIMELECH, M., 2008. **Influence of biofouling on boron removal by nanofiltration and reverse osmosis membranes.** J. Membr. Sci. 318, 264–270.

I, BHAVE., R, RAMESH., 1991. **Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications.** New York: Chapman & Hall, 129, p. 83-84.

ISLOOR, A.M., GANESH, B.M., ISLOOR, S.M., ISMAILC, A.F., NAGARAJ, H.S., PATTABI, M., 2013. **Studies on copper coated polysulfone/modified polyisobutylenealt-maleic hydride blend membrane and its antibiofouling property.** Desalination308, 82–88.

IVNITSKY, H., KATZ, I., MINZ, D., SHIMONI, E., CHEN, Y., TARCHITZKY, J., SEMIAT, R., DOSORETZ, C.G., 2005. **Characterization of membrane biofouling in nanofiltration processes of wastewater treatment**. Desalination 185, 255–268.

IVNITSKY, H., KATZ, I., MINZ, D., VOLVOVIC, G., SHIMONI, E., KESSELMAN, E., SEMIAT, R., DOSORETZ, C.G., 2007. **Bacterial community composition and structure of biofilms developing on nanofiltration membranes applied to wastewater treatment.** Water Res. 41, 3924–3935.

IVNITSKY, H., MINZB, D., KAUTSKYB, L., PREISA, A., OSTFELDA, A., SEMIATC, R., DOSORETZ, C.G., 2010. **Biofouling formation and modeling in nanofiltration membranes applied to wastewater treatment.** Journal of Membrane Science 360, 165–173.

J. HOU, G. DONG, Y. YE, V. CHEN, 2014. **Enzymatic degradation of bisphenol-A with immobilized laccase on TiO2 sol–gel coated PVDF membrane.** J. Membr. Sci. 469, 19–30.

J.T. Gannon, V.B. Manilal, M. Alexander, **Relationship between cell surface properties and transport of bacteria through soil.** Appl. Environ. Microbiol. 57

JENKINS, H.F., LAPPIN-SCOTT, H. M., 2001. **Biofilms adhere to stay. Microbiology.** v. 9, pp. 9-10, 2001.

JESHI, S.A., NEVILLE, A., 2006. **An investigation into the relation ship between flux and roughness on RO membranes using scanning probe microscopy.** Desalination 189, 221 e 228.

JONES, E.J.W., 1999. **Marine geophysics.** Baffins Lane, Chichester, John Willey & Sons Ltd. Inc. 466p.

KANG, G.D.,GAO, C.J., CHEN, W.D., JIE, J.M., CAO, Y.M., YUAN, Q., 2007. **Study on hypo chlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane.** J. Membr.Sci.300, 165–171.

KANG, G.D., CAO,Y.M., 2012. **Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: a review.** Water Res. 46, 584–600.

KANG, S., HOEK,E.M.V., CHOI,H., SHIN,H., 2006. **Effect of membrane surface properties during the fast evaluation of cell attachment.** Sep.Sci.Technol.41, 1475–1487.

KHAMBHATY, Y., PLUMB, J., 2011. **Characterization of bacterial population associated with a brackish water desalination membrane.** Desalination 269, 35–40.

KHAN M.M.T., STEWART, P.S., MOLL, D.J., MICKLS, W.E., BURR, M.D., NELSON, S.E., CAMPER, A.K., 2010. **Assessing biofouling on polyamide reverse osmosis (RO) membrane surfaces in a laboratory system.** Journal of Membrane Science 349, 429–437.

KIM, D., JUNG, S., SOHN, J., KIM, H., LEE, S., 2009. **Biocide application for controlling biofouling of SWRO membranes an overview.** Desalination 238, 43–52.

KOCHKODAN, V., HILAL, N., 2014. **A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation.** Desalination

KRIVOROT, M., KUSHMARO, A., OREN, Y., GILRON, J., 2011. **Factors affecting biofilm formation and biofouling in membrane distillation of Seawater.** Journal of Membrane Science 376, 15–24.

KWAK, S.Y., KIM, S.H., KIM, S.S., 2001. **Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO2 nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane.** Environ. Sci. Technol. 35, 2388–2394.

LEE, K.W.K., PERIASAMY, S., MUKHERJEE, M., XIE, C., KJELLEBERG, S., RICE, S.A., 2014. **Biofilm development and enhanced stress resistance of a model, mixed-species community biofilm**, ISMEJ.8894–907.

LEE, S.Y. KIM, H.J., PATEL, R., IM, S.J. KIM, J.H., MIN, B.R., 2007. **Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: characterization, nanofiltration, antifouling properties.** Polym. Adv. Technol. 18 562–568.

LEE, W.,AHN,C.H., HONG,S., KIM,S., LEE,S., BAEK,Y., YOON,J., 2010. **Evaluationofsurface properties of reverse osmosis membranes on the initial Biofouling stages under no filtration condition.** J.Membr.Sci.351, 112–122.

LESSEL T., MOTSCH H., HENNIG E., 1975. **Experience with a pilot plant for the irradiation of sewage sludge.** In Radiation for a Clean Environment.Publ.International Atomic Energy Agency, Vienna.

LI, N.N., FANE, A.G., HO, W.S.W., MATSUURA, T., 2008. **Advanced membrane technology and applications.** John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. 271- 288pp.

LI, X., CAO, Y., YUA, H., KANGA, G., JIE, X., LIU, Z., YUAN, Q., 2014**. A novel composite nanofiltration membrane prepared with PHGH and TMC by interfacial polymerization.** Journal of Membrane Science 466, 82–91.

LIN, C.J., SHIRAZI, S., RAO, P., AGARWAL, S., 2006. **Effects of operational parameters on cake formation of CaSO4 in nanofiltration.** Water Res. 40, 806–816.

LIU, L.F., YU, S.C., ZHOU, Y., GAO, C.J., 2006. **Study on a novel polyamide-urea reverse osmosis composite membrane (ICIC- MPD). I. Preparation and characterization of ICIC-MPD membrane.** Journal of Membrane Science 281, 88e94.

LIU, X., QI, S., LI, L., YANG, L., CAO, B., TANG, C.Y., 2013. **Synthesis and characterization of novel antibacterial silver nanocomposite nanofiltration and for ward osmosis membranes based on layer-by-layer assembly.** Water Res.47, 3081–3092.

LOPES, A.C., 2006. **Estudo da degradação de membranas poliméricas de nanofiltração comerciais por hipoclorito de sódio.** Tese de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 73pp.

LOUIE, J.S., PINNAU, I., CIOBANU, I., ISHIDA, K.P., NG, A., REINHARD, M., 2006. **Effects of polyether-polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes.** Journal of Membrane Science 280, 762e770.

LOW, D., HAMOOD, A., REID,T., MOSLEY,T., TRAN,P., SONG,L.F., MORSE, A., 2011. **Attachment of selenium to a reverse osmosis membrane to inhibit biofilm formation of S.aureus.** J.Membr.Sci.378, 171–178.

MADIGAN T.M., MARTINKO JM, DUNLAP, P.V., CLARK D.P. **Microbiologia de Brock.12.ª ed.** PortoAlegre: Artmed: 2010.

MALFEITO, J., ABAJO, J., 1998. **Polímeros en membranas compuestas para ósmosis inversa.** Revista de Plásticos Modernos, v.76, n. 507, 282-294.

MARCOS, B., MORESOLI, C., SKOREPOVAB, J., VAUGHAN, B., 2009. **CFD modeling of a transient hollow fiber ultrafiltration system for protein concentration.** Journal of Membrane Science, v.337, 136- 144pp.

MATIN, A., KHAN, Z., ZAIDI, S.M.J., BOYCE, M.C., 2011.**Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: Phenomena and prevention.** Desalination 281, 1–16.

MATTARAJ, S., JARUSUTTHIRAK, C., CHAROENSUK, C., JIRARATANANON, R., 2011.**A combined pore blockage, osmotic pressure, and cake filtration model for crossflow nanofiltration of natural organic matter and inorganic salts.** Desalination 274, 182–191.

MELLO, J. M. M; BRANDÃO, H. L; SOUZA, A. A. U; SILVA, A; SOUZA, S. M. A. G. U., 2010. **Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor- Modeling and simulation.** Journal of Petroleum Science and Engineering.70: 131-139.

MOHAMMAD, A.W., TEOW, Y.H., ANG, W.L., CHUNG, Y.T., OATLEY-RADCLIFFE, D.L., HILAL, N., 2015. **Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects.** Desalination 356, 226–254.

MORTON, L.H.G e SURMAN, S.B., 1998. **Biofilms in Biodeterioration -- a Review.** International Biodeterioration&Biodegradation, 203-221.

MOTA, K.A., 2003. **Microscopia de biofilmes em substrato metálico formado em sistema estático e dinâmico na presença de fluido oleoso.** Rio de Janeiro. Dissertação de mestrado em Engenharia de materiais e de processos químicos e metalúrgicos.

MULDER, M., 1987. **Basic principles of Membrane Technology.** The Netherlands, Kluwer Academic Publishers.

MULDER, M., 1991. **Basic Principles of Membrane Technology.** Kluwer Academic, Dordrecht.

MULDER, M., 1996. **Basic Principles of Membrane Technology.** Second. Dordrecht.

MULDER, M., 2000. **Basic principles of membrane technology, center for membrane science and technology.** UniversityofTwente, Enschede, The Netherlands. 564pp.

MUSBAH, I., CICERON, D., SABONI, A., ALEXANDROVA, S., 2013. **Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment.** Desalination 313, 51–56.

MYINT, A.A., LEE,W., MUN,S., AHN,C.H., LEE,S., YOON,J., 2010**. Influence of membrane surface properties on the behavior of initial bacterial adhesion and biofilm development onto nanofiltration membranes.** Biofouling26, 313–321.

NEIHOF, R.A., LOEB, G.I., 1974. **Dissolved organic matter and the electric charge of immersed surfaces.** J. Mar. Res. 32, 5–12.

NOORDMANN, T.R.; KOOIKER, K.; BEL, W.; DEKKER, M.; WESSELINGH, J.A, 2003. **Concentration of aqueous extracts of defatted soy flour by ultrafiltration: Effect of suspended particles on the filtration flux.** Journal of Food Engineering, v.58, 135-141pp.

NUNES, S.P., PEINEMANN, K.V., 2001. **Membrane Technology in the Chemical Industry.** Wiley-VCH.

OBLINGER, J.L. &KOBURGER, J.A.,1975. **Understanding and teaching the most probable number technique.** J. Milk Food Technol., 38, 540-545

ORDÓNEZ, J.A, 2005. **Tecnologia de alimentos – Componentes dos alimentos e processos.** Porto Alegre: Artmed, v.1.

PANDA, S.R., DE S., 2014. **Preparation, characterization and performance of ZnCl2 incorporated polysulfone (PSF)/polyethylene glycol (PEG) blend low pressure nanofiltration membrane.** Desalination 347, 52–65.

PANG,C.M., HONG,P., GUO,H., LIU, W.T., 2005. **Biofilm formation characteristics of bacterial isolates retrieved from a reverse osmosis membrane.** Environ.Sci.Technol.39, 7541–7550.

PEIG, D.B., 2011. **Modelo para otimização do projeto de sistemas de ultrafiltração.** Dissertação de mestrado em saneamento ambiental. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

PEISINO, A.L., 2009**. Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO_2 e H_2S do gás natural.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PETERSEN, R. J., 1993. **Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes.** Journal of Membrane Science, v. 83, pp. 81-150.

PETRUS, J.C.C., 1997. **Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Sucos de Frutas.** Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimento - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

POSTGATE, J. R., 1984. **The sulphate-reducing bacteria**. 2. ed. Cambridge: University Press, p.209.

POULSEN, L. V., 1999. **Microbial Biofilm in Food Processing.** Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, v. 32, pp. 321-326.

RAMOS, G. M. **Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli(álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas.** Tese de Doutorado, PEQ-COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

RANA, D., MATSUURA, T., 2010. **Surface modifications for antifouling membranes.** Chem.Rev. 110 (4), 2448–2471.

RAVANCHI, M.T., KAGHAZCHIA, T., KARGARIB, A., 2009. **Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review.** Desalination 235, 199–244.

RAY, J. P., ENGELHARDT, F. R., 1992. **Produced Water: Technological Environmental Issues and Solutions.** James P. Ray & F. Rainer EngelhardtEds.,Plenum Press, New York, 616 p.

REIS, M.I.P.; SILVA, F.C., ROMEIRO, G.A., ROCHA, A.A., FERREIRA, V.F., 2011. **Deposição Mineral em Superfícies: Problemas e Oportunidades na Indústria do Petróleo.** Rev. Virtual Quim., 3 (1), 2-13.

RIDGWAY, H.; FLEMMING, H.-C. 1996. **Membrane Biofouling. In Water Treatment Membrane Processes.** Mallevialle, J., Odendal, P. E., Wiesner, M. R., Eds.; McGraw-Hill: New York, p 6.1.

RIDGWAY, H.F., FLEMMING, H.C., 1988. **Reverse Osmosis Technology.** Marcel Dekker, New York, 1988, p. 429.

ROMEO,T., 2006. **When the party is over: a signal for dispersal of Pseudomonas aeruginos a biofilms.** J. Bacteriol.188, 7325–7327.

ROSENHAHN, A., SÖREN SCHILP, S.; HANS JÜRGEN KREUZER, H.J.; MICHAEL GRUNZE,M., 2010. **The role of inert surface chemistry in marine biofouling Prevention.** Phys. Chem. Chem. Phys.,*12*, 4275-4286.

SAEKI, D., NAGAO, S., SAWADA, I., OHMUKAI, Y., MARUYAMA, T., MATSUYAMA, H., 2013. **Development of antibacterial polyamide reverse osmosis membrane modified with a covalently immobilized enzyme.** J. Membr. Sci. 428, 403–409.

SAGLE, A.C., VAN WAGNER, E.M., JU, H., MCCLOSKEY, B.D., FREEMAN, B.D., SHARMA, M.M., 2009. **PEG-coated reverse osmosis membranes: desalination properties and fouling resistance.** Journal of Membrane Science 340, 92e108.

SAHA, N.K., JOSHI, S.V., 2009. **Performance evaluation of thin film composite polyamide nanofiltration membrane with variation in monomer type.** Journal of Membrane Science 342, 60–69.

SANTOS, L. R. B., 1999. **Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estanho preparadas pelo processo sol-gel.** Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SANTOS, T, N., 2007. **Avaliação de inibidores de incrustação em unidades removedoras de sulfato.** Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química.

SCHAFER, A., ANDRITSOS,N., KARABELAS, A.J.,HOEK, E.M.V., SCHNEIDER, R., NYSTROM, M., 2005. **Fouling in nanofiltration. In: Schaefer, A., Fane, A.G.,Waite, T.D. (Eds.), Nanofiltration: Principles and Applications.** Elsevier, Oxford, UK, pp. 169–240.

SCHAFER, A., HARMS, H., ZEHNDER,A.J.B., 1998. **Bacterial accumulation at the air water interface.** Environ.Sci.Technol. 32, 3704–3712.

SCHNEIDER, R.P. E TSUTIYA, M.T., 2001. **Membranas filtrantes para o tratamento de agua, esgoto e agua de reuso.** São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234pp.

SCHMELING, N., KONIETZNY, R.,SIEFFERT, D., RÖLLING, P., STAUDT, C., 2010. **Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures.** Beilstein Journal of Organic Chemistry, v. 6, p. 789-800.

SEMIÃO, A.J.C., HABIMANA, H., CAO, H., HEFFERNAN, R., SAFARI, A., CASEY. E., 2013. **The importance of laboratory water quality for studying initial bacterial adhesion during NF filtration processes.** Water Res. 47, 2909–2920.

SHEIKHOLESLAMI, R.; BRIGHT, J. **Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes.** Desalination, v. 143, p. 255-267, 2002.

SHIM, Y., LEE,H.J., LEE,S., MOON, S.H., CHO,J., 2002**. Effects of natural organic matter and ionic species on membrane surface charge.** Environ. Sci. Technol. 36, 3864–3871.

SHIRLEY, J., MANDALE, S., KOCHKODAN, V., 2014. **Influence of solute concentration and dipolemoment on the retention of uncharged molecules with nanofiltration.** Desalination 344,116–122.

SILVA, J.B.A.D., 2011. **Estudo do rejuvenescimento de membranas de poliamida de osmose inversa utilizando ácido tânico**. Tese de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SPETH,T.F., GUSSES, A.M., SUMMERS, R.S., 2000.**Evaluation of nanofiltration pretreatments for flux loss control.** Desalination 130, 31.

STEBNIKOVA, E.V., GORDIENKO, A.S., IVANOVA, V.N., 1991. **Interaction of Cells with a Liquid–Gas Interface.** NaukovaDumka, Kyiv.

SU, B., DOU, M., GAO, X., SHANG, Y., GAO, C., 2012. **Study on seawater nanofiltration softening technology for offshore oilfield water and polymer flooding.** Desalination 297, 30–37.

SUBRAMANI, A., HOEK, E.M.V., 2008. **Direct observation of initial microbial deposition onto reverse osmosis and nanofiltration membranes.** J.Membr.Sci. 319, 111–125.

SUBRAMANI, A., HOEK, M.V., 2010. **Biofilm formation, cleaning, reformation on polyamide composite membranes.** Desalination 257, 73–79.

SUBRAMANI, A., HUANG, X., HOEK, E.M.V., 2009. **Direct observation of bacterial deposition onto clean and organic-fouled polyamide membranes.** Journal of Colloid and Interface Science 336, 13–20.

SUTHERLAND, I. W., 2001. **The biofilm matrix - an immobilized but dynamic microbial environment.** TRENDS in Microbiology. Vol. 9, No. 5, May.

TAMAYO, L.A., ZAPATA, P.A., VEJAR, N.D., AZÓCAR, M.I., GULPPI, M.A., ZHOU, X., THOMPSON, G.E., RABAGLIATI, F.M., PÁEZ, M.A., 2014. **Materials Science and Engineering** C 40, 24–31.

TANTAYAKOM, V.; SCREETHAWONG, T.; FOGLER, H. S.; DE MORAES, F. F.; CHAVADEJ, S. J., 2005. **Scale inhibition study by turbidity measurement.** Colloid Interface Sci. 284, 57.

TERADA, A., OKUYAMA, K., NISHIKAWA, M., TSUNEDA, S., HOSOMI, M., 2012. **The effect of surface charge property on Escherichiacoli initial adhesion and subsequent biofilm formation.** Biotechnol.Bioeng.109, 1745–1754.

TERADA, A., YUASA,A., TSUNEDA,S., HIRATA,A., KATAKAI,A., TAMADA,M., 2005. **Elucidation of dominant effect on initial bacterial adhesion onto polymer surfaces prepared by radiation induced graft polymerization.** ColloidsSurf.B: Biointerfaces 43, 99–107.

Tratamientodel Agua por Procesos de Membrana – **Principios, Procesos y Aplicaciones.** McGraw-Hill Interamericana de España. S. A. U.,traducido de laedición em inglés de Water Treatment Membrane Processes, 837 pp.

V, GENTIL., 2011. **Corrosão.** Livros técnicos e científicos, 6º edição, Rio de Janeiro.

VAN LOOSDRECHT, M., LYKLEMA, J., NORDE, W., SCHRAA,G., ZEHNDER,A., 1987. **Electrophoretic mobility and hydrophobicity as a measured to predict the initial steps of bacterial adhesion.** Appl. Environ. Microbiol. 53, 1898–1901.

VANMERODE, A.E., VANDERMEI,H.C., BUSSCHER,H.J., KROM,B.P., 2006. **Influence of culture heterogeneity in cell surface charge on adhesion and biofilm formation by Enterococcusfaecalis.** J.Bacteriol.188,2421–2426.

VANWAGNER, E.M., SAGKE, A.C., SHARMA, M.M., LA, Y.H., FREEMAN, B.D., 2011. **Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly (ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance.** J. Membr.Sci.367, 273–287.

VAN DE LISDONK, C.A.C., VAN PAASSEN, J.A.M., SCHIPPERS, J.C., 2000. **Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems**, Desalination 132, 101–108.

VASAN, S. S.; FIELD, R. W., 2006. **On maintaining consistency between the film model and the profile of the concentration polarization layer.** Journal of Membrane Science, v. 279, p. 434-438.

VERISSIMO, S., PEINEMANN, K.V., BORDADO, J., 2006. **Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes.** J. Membr. Sci. 279, 266–275.

VIDAL, C.M.S., 2006. **Avaliação da microfiltração tangencial como alternativa de tratamento avançado de efluente gerado em sistema de tratamento de esgoto sanitário constituído de reator uasb (up flow anaerobic sludge blanket) seguido de tanque de aeração.** Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo.

VIDELA, H.A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais.** 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2003.

VIDELA, H. A.; HERRERA, L. K., 2005. **Microbiologically influenced corrosion: looking to the future.** International Microbiology, v. 8, n. 3, p. 169-180.

VIGEANT,M.A.S., FORD,R.M., WAGNER,M., TAMM,L.K., 2002. **Reversible and irreversible adhesion of motile Escherichia coli cells analyzed by total internal reflection aqueous fluorescence microscopy.** Appl. Environ. Microbiol. 68, 2794–2801.

VRIJENHOEK, E.M., HONG, S., ELIMELECH, M., 2001. **Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration Membranes.** Journal of Membrane Science 188(1), 115–128.

VROUWENVELDER, J.S., BEYER, F., DAHMANI, K., HASAN, N., GALJAARD,G., KRUITHOF, J.C., VAN LOOSDRECHT, M.C.M., 2010**. Phosphate limitation to control biofouling,** Water Res. 44 (11), 3454–3466.

VROUWENVELDER, J.S., MANOLARAKIS, S.A., VANDERHOEK, J.P., VANPAASSEN, J.A.M., VANDERMEER, W.G.J., VANAGTMAAL, J.M.C., PRUMMEL,H.D.M., KRUITHOF, J.C., VANLOOSDRECHT, M.C.M., 2008. **Quantitative Biofouling diagnosis in full scale nanofiltration and reverse osmosis installations.** Water Research 42(19), 4856–4868.

VROUWENVELDER, J.S., PASSEN, J.A.M., WESSELS, L.P., VAN DAM A.F., BAKKER, S.M., 2006. **The membrane fouling simulator: a practical tool for fouling prediction and control.** J. Membr. Sci. 281, 316–324.

WANG, X., FANG D., HSIAO, B.S., CHU, B., 2014.**Nanofiltration membranes based on thin-film nanofibrous composites.** Journal of Membrane Science 469, 188–197.

WEI, X.Y., WANG,Z., CHEN, J., WANG, J.X., WANG, S.C., 2010. **A novel method of surface modification on thin-film-composite reverse osmosis membrane by grafting**. Journal of Membrane Science 346, 152e162.

WIESNER, M.R., APTEL, P., 1996. **Mass transport and permeate flux and fouling in pressure-driven membrane processes.** in: J. Mallevialle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner (Eds.), Water Treatment Membrane Processes, McGraw-Hill, New York, pp. 4.1–4.30.

XU, L.; LAMB, K.; LAYTON, L.; KUMAR, A., 2004.**A membrane-based process for recovering is of lavones from a waste stream of soy processing.** Food Research International, v.37, 867- 874pp.

YU, J., BAEKA, Y., YOON, H., YOON, J., 2013. **New disinfectant to control biofouling of polyamide reverse osmosis membrane.** Journal of Membrane Science 427, 30–36.

ZODROW, K., BRUNET, L., MAHENDRA, S., LI, D., ZHANG, A., LI, Q., PEDRO ALVAREZ, J.J., 2009**. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal,** Wat. Res. 43, 715–723.

ANEXO I

INTERCORR ABRACO 2014
Hotel Praia Centro – Fortaleza/CE
19 a 23 de Maio

INTERCORR2014_038

Copyright 2014, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Aderência de micro-organismos em membranas de nanofiltração de fibra oca

Francisca P. de França[*a], Renata O. R. Calixto[b], Priscila M.Rocha[c],Ana C. M. Costa[d], Jane H. Fujiyama-Novak[e], Cristiano P. Borges[f]

Abstract

In the past three decades, technological advances have driven the search for new technologies, including in the area of membrane separation processes (PSM). Nanofiltration (NF) is a membrane separation technique with properties intermediate between reverse osmosis and ultrafiltration, having average pores between ½ and 10 nm. This separation occurs according load and size of the species to be separated, and this species in solution have an effective diameter of about 1 nm and these membranes can separate multivalent ions. This work studied a biofilm formation on hollow fiber nanofiltration membranes surface synthesized in the laboratory containing PVA/EP. The tests were carried out in static and closed system, where test membranes were submerged by sea water for 8 days. It was not used biocide or antifouling during the process. Counts of microbial groups - aerobic , anaerobic and sulfate-reducing bacteria (BRS) - were performed in seawater, at the beginning and at the end of eight days, also formed biofilm was quantified. The results showed the formation biofilm on surface of membranes tested, however, the profile of these bacterial groups had slight variation according to the ratio of PVA/EP used in the preparation of each membrane.

Keywords: biofilm, biocorrosion, nanofiltration membranes**.**

Resumo

Nas últimas três décadas, os avanços tecnológicos têm impulsionado a busca por novas tecnologias, inclusive na área de processos de separação por membranas (PSM). A nanofiltração (NF) é uma técnica de separação por membranas, com propriedades intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose inversa, possuindo média de poros entre ½ e 10 nm.Sua separação ocorre em função da carga e do tamanho da espécie a ser separada, espécies em solução com diâmetro efetivo em torno de 1nm além de íons multivalentes. O objetivo do trabalho foi estudar a formação de biofilme na superfície de membranas de nanofiltração de fibra oca sintetizadas em laboratório contendo PVA/EP. O trabalho foi realizado em sistema estático e fechado, onde as membranas teste ficaram submersas pela água do mar por 8 dias. Não se utilizou agente biocida ou anti-incrustante durante o processo. Contagens dos grupos microbianos – bactérias aeróbias, anaeróbias totais e bactérias redutoras de sulfato (BRS) – foram realizadas no fluido (água do mar), e nos biofilmes formados com 8 dias de processo. Os resultados mostraram que houve a formação de biofilme nas membranas testadas, no entanto, o perfil dos grupos microbianos apresentou variações de acordo com a proporção PVA/EP utilizada na confecção de cada membrana.

Palavras-chave: biofilme, biocorrosão, membranas de nanofiltração**.**

Introdução

Membranas têm sido amplamente utilizadas nas indústrias petrolíferas durante a injeção de água, no entanto, um dos principais desafios dessa operação é a acumulação de materiais na superfície da membrana ou dentro dos seus poros; fenômeno conhecido como incrustação. (1). Durante a nanofiltração (NF) da água do mar o principal problema é a formação de incrustação, resultando no declínio indesejável do fluxo. Esse processo de formação de incrustação não depende apenas das propriedades da membrana, mas também do tipo de fluido, da velocidade e da pressão utilizados (2). A incrustação é causada principalmente pela adsorção de materiais orgânicos e inorgânicos na superfície da membrana utilizada (3, 4)e depende da hidrofobicidade da membrana e dos componentes de alimentação, uma vez que compostos carregados, como sais ou ácidos, sendo filtrados, afetam a carga da superfície da membrana atuando largamente nas suas interações. Os processos de repulsão eletrostática e atração são usados para explicar o declínio do fluxo e a incrustação por componentes carregados (5, 6, 7).

A incrustação biológica e seus efeitos são facilmente ocorridos através dos processos iniciais, tais como, localização da superfície pelos micro-organismos, exploração da superfície e adesão. As superfícies das membranas podem ser rapidamente enriquecidas por substâncias químicas presentes nos ambientes marinhos, permitindo a adesão e multiplicação microbiana destacando-se as bactérias, fungos e microalgas(8).

Esse trabalho teve o objetivo de observar a formação de biofilme microbiano na superfície de membranas de nanofiltração de fibra oca fabricadas em laboratório contendo PVA/EP, em diferentes concentrações incorporadas na sua camada seletiva, utilizando a água do mar *in natura.*

Metodologia

1. Inóculo

Para o procedimento foi utilizada água do mar, pois esta veicula micro-organismos aeróbios e anaeróbios incluindo as bactérias redutoras de sulfato (BRS). A coleta da amostra foi realizada na praia do Galeão, situada na Ilha do Governador, no Estado do Rio de Janeiro. Devido às variações ambientais, não existem amostras iguais, por isso a coleta foi feita de forma criteriosa e planejada para que as quantidades das amostras fossem suficientes para a realização de todos os experimentos.

2. Membranas da nanofiltração

Foram utilizados quatro tipos de membranas de nanofiltração constituídas de fibras ocas produzidas em laboratório, contendo em sua composição PVA/EP em concentrações diferentes. As membranas foram cedidas pelo Laboratório de Membranas (PAM Membranas Seletivas Ltda/ COPPE).

3. Sistema operacional

A água do mar foi submetida a filtrações consecutivas em papel de filtro qualitativo eMilipore com poros de 80µm antes de iniciar os experimentos.

Utilizou-se sistema estático (esquema, figura 1), composto por um recipiente de vidro transparente, onde as membranas testadas ficam submersas na água do mar. O volume adicionado em cada sistema foi o de 100 ml. Esse sistema não sofreu variações de aeração e pressão, sendo submetido a temperatura ambiente que apresentou variações de 25 a 32±1^{0}C..

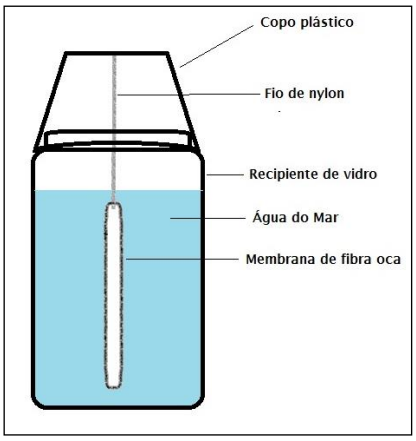

Fig.1- Esquema do sistema operacional : Teste estático

4. Quantificação microbiana

- Micro-organismos planctônicos

Os micro-organismos planctônicos foram quantificados nas amostras de água do mar utilizada no início dos experimentos, e nas amostras obtidas após o tempo operacional de oito dias.

Para a quantificação, alíquotas das respectivas amostras foram submetidas a diluições decimais e inoculadas em meios de culturas apropriadas: meio Postgate para Bactérias Redutoras de Sulfato, meio ao Tioglicotato purgado com N_2 para Bactérias Anaeróbias totais e Agar Nutriente paras as Baterias Aeróbias. Adotou-se o método do número mais provável (NMP) (9) para os micro-organismos anaeróbios e a técnica por plaqueamento (*pourplate*) para os micro-organismos aeróbios.

A incubação foi feita a 37± 1ºC durante 48hs para bactérias aeróbias, 15 dias para anaeróbias totais e 15 dias para BRS (bactérias redutoras de sulfato).

- Micro-organismos sésseis

As contagens de células presentes nos biofilmes foram realizadas no final do processo. As membranas foram retiradas do sistema, lavadas com água destilada estéril para retirada dos micro-organismos não aderidos e raspadas com o auxílio de uma espátula estéril para a retirada das células presentes no biofilme. As suspensões celulares obtidas foram submetidas a diluições decimais e inoculadas em meios de culturas específicos para cada grupo microbiano, e as quantificações foram realizadas conforme as condições utilizadas para os micro-organismos planctônicos.

Resultados e discussão

A água do mar apresentou números elevados de bactérias aeróbias e anaeróbias, entretanto os números de bactérias redutoras de sulfato (BRS) foram baixos.

Nos fluidos após o tempo de contato com as diversas membranas ocorreu crescimento de micro-organismos planctônicos, entretanto, foram observadas variações nos números de bactérias principalmente em relação às anaeróbias. Convém enfatizar que os fluidos submetidos às membranas contendo maiores teores de EP apresentaram diminuições significativas dos dois grupos de micro-organismos, provavelmente, devido a atividade biocida do polímero. Nos experimentos não foi observada o crescimento de BRS planctônicos embora os mesmos estivessem presente no fluido utilizado (Figura 2).

Com relação a formação de biofilmes, pode-se observar que não houve aderência de BRS, provavelmente, devido a propriedade superficial da camada formada pelos polímeros. Filmes de polietileno apresentam excelentes propriedades de resistência formando uma barreira mecânica que

protege da umidade e consequentemente impede a circulação do fluido para a base do biofilme. Para os demais grupos bacterianos, as condições existentes no sistema foram adequadas a aderência tanto das bactérias aeróbias como para as bactérias aneróbias totais. Chama-se atenção, mais uma vez, da atuação do EP, que apresentou diminuição de crescimento dos micro-organismes sésseis quando seu teor foi mais elevado no sistema (Figura 3).

O uso de material polimérico com propriedades antibacterianas tem sido estudado apresentando grande interesse para as áreas acadêmica e industrial. Sabe-se que uma substância com carater antimicrobiano, seja ele, com ação bacteriostática ou bactericida, deve de alguma forma ser internalizada pela célula e assim, atuar em alguma de suas estruturas celulares, proporcionando o controle de crescimento. Alguns micro-organismos degradam o polietileno, e sua deterioração pode ocorrer pelos micro-organismos sésseis. Como o intuito do trabalho, não era testar essa ação e sim, verificar a possibilidade de impedir a adesão dos micro-organismos na superfície das membranas, não foram testadas as ações dessas substâncias, inclusive nas proporções utilizadas, diretamente no crescimento dos grupos bacterianos.

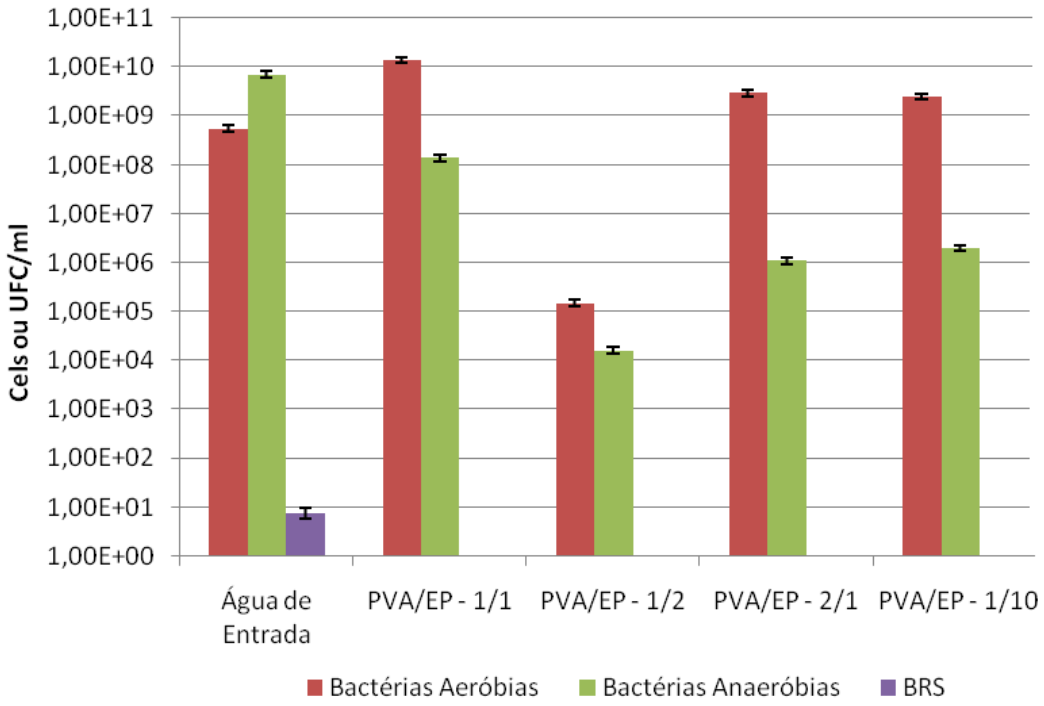

Figura 2- Micro-organismos planctônicos na água do mar no início e durante a realização do processo

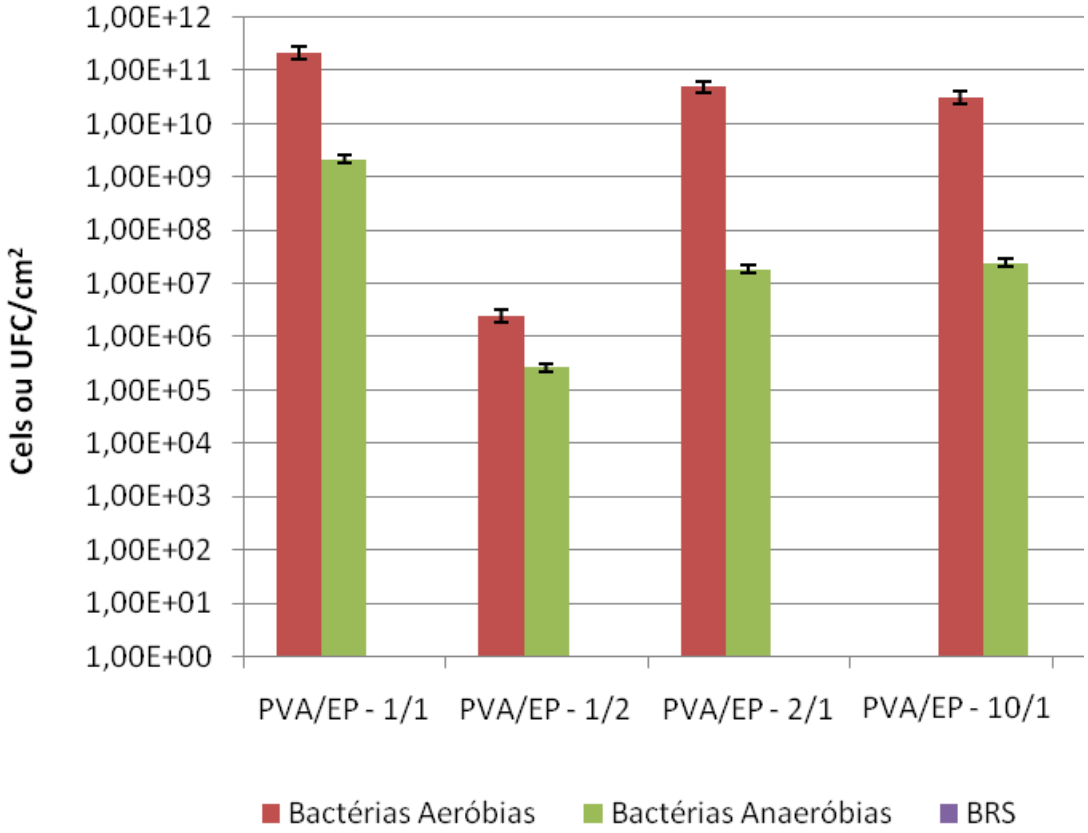

Figura 3- Micro-organismos sésseis em biofilme formado em membrana de NF

Conclusões

O trabalho permite concluir que as substâncias adicionadas às membranas não foram capazes de inibir a formação de biofilmes, entretanto, a espessura dessas estruturas variaram de acordo com a proporção dos componentes (PVA/EP). A adição de PVA/EP-1/2 diminuiu significativamente os números de micro-organismo sésseis.

Agradecimentos

Os autores agradecem CNPq e CENPES/PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

(1)Mosqueda-Jimenez, D.B; Huck, P.M &Bazu, O.D. Fouling characteristics of un ultrafiltration membrane used in drinking water treatment. Desalination, **2008**, *230*, 79-91.

(2)Boussu,K.; Van der Bruggen,B.; Volodin,A.; Van Haesendonck,C.; Delcour, J.A.; Van der Meeren, P.; Vandecasteele, C. Characterization of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes. Desalination, **2006**, *191*, 245–253.

(3) Van der Bruggen, B. &Vandecasteele, C. Flux decline during nanofiltration of organic components in aqueous solution. Environ. Sci. Technol. **2001**, *35*, 3535–3540.

(4) Van der Bruggen, B.; Braeken, L. &Vandecasteele,C. Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, Desalination, **2002**, *147*, 281–288.

(5)Peng,W.H.; Escobar, I.C. & White, D.B. Effects of water chemistries and properties of membrane on the performance and fouling — a model development study. J. Membr. Sci. **2004**, *238*, 33–46.

(6) Bellona, C &Drewes, J.E. The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, J. Membr. Sci. **2005**, *249*, 227–234.

(7) Childress, A.E. &Elimelech, M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. Environ. Sci. Technol. **2000**, *34*, 3710–3716.

(8) Axel Rosenhahn, A.; SörenSchilp, S.; Hans Jürgen Kreuzer, H.J. & Michael Grunze,M. The role of inert surface chemistry in marine biofouling Prevention. Phys. Chem. Chem. Phys. **2010**, *12*, 4275-4286.

(9)Oblinger, J.L. &Koburger, J.A. Understanding and teaching the most probable number technique. J. Milk Food Technol. 1975, 38, 540-545.

* * *