

MEMBRANAS POLIMÉRICAS MODIFICADAS COM BIOCIDAS NATURAIS PARA EVITAR A FORMAÇÃO DE BIOINCRUSTAÇÕES

J. A. GUIMARÃES¹, H. C. FERRAZ¹, J. G. CRESPO², C. F. GALINHA² e C. P. BORGES¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química

² Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Departamento de Química
E-mail para contato: jguimaraes@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO – Membranas comerciais de osmose inversa foram recobertas com poli(álcool vinílico) (PVA) e biocidas naturais (extrato de própolis e óleo de cravo) pela técnica de imersão. Os efeitos da modificação da superfície das membranas foram estudados em termos de propriedades de superfície (MEV, AFM, ângulo de contato, potencial zeta, espectroscopia de fluorescência 2D), e em testes de desempenho de longa duração com solução de alimentação altamente bioincrustante. As membranas modificadas com PVA e biocidas apresentaram maior hidrofiliicidade quando comparadas à membrana modificada apenas com PVA. Todas as membranas revestidas com solução de PVA mostraram-se com a superfície mais homogênea. Também, houve uma modificação significativa do ponto isoelétrico. Propriedades de transporte mostraram que a camada adicional sobre a superfície da membrana manteve a rejeição de sal elevada. Espectroscopia de fluorescência 2D revelaram que as membranas recobertas apresentaram menos incrustações sobre a superfície após teste de longa duração.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF) destacam-se como uma técnica de separação viável e segura no tratamento de água e, principalmente, para a dessalinização de água salobra ou salgada. Esses processos apresentam vantagens em comparação com outros processos de dessalinização (eletrodialise e destilação), como o baixo consumo de energia, a simplicidade de operação, a possibilidade de combinação com outros processos e a facilidade do aumento de escala (HABERT *et al.*, 2005). No entanto, uma limitação é a diminuição do fluxo causada pela adsorção irreversível de incrustações sobre a superfície da membrana.

Neste sentido, uma abordagem que tem sido investigada para reduzir incrustações é utilizar polímeros hidrofílicos, tais como o PVA (ZHANG *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2009; AN *et al.*, 2011) e também, a incorporação de biocidas naturais na camada superficial da membrana, fornecendo um mecanismo adicional para redução das bioincrustações.

O objetivo desta pesquisa foi investigar o efeito dos recobrimentos com soluções de PVA e biocidas naturais, como a própolis e o óleo de cravo, em membrana de poliamida, pois estes já

apresentam reconhecida atividade antimicrobiana relatada na literatura (SCAZZOCCHIO *et al.*, 2006; SFORCIN, 2007). Também, a incorporação de própolis na superfície de membranas de OI foi estudado no nosso grupo (COSTA, 2009), com resultados promissores. Especificamente, avaliou-se a hipótese de que, durante operação contínua a longa duração, o aumento da resistência à incrustação irá compensar a redução inicial do fluxo devido à aplicação de um revestimento de PVA.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Membranas comerciais de OI (BW30, FilmTec/DOW) e NF (NF90, FilmTec/DOW) foram usadas nesta investigação. PVA (massa molecular entre 85000 – 146000 Da, 99% hidrolizado) e glutaraldeído (solução aquosa 50% (m/m)) foram comprados da Sigma e da Fluka Analytical, respectivamente. Solução de HCl 37% (v/v) da Carlo Erba Reagents também foi usado. Extrato de própolis (EP) a 30% (v/v) em solução glicólica e óleo de cravo (OC) foram fornecidos pela Api Silvestre e Quinari, respectivamente. A cepa da bactéria *Pseudomonas fluorescens* (13525, American Type Culture Collection) liofilizada foi gentilmente cedida pelo Instituto de Biologia Experimental e Tecnológica (IBET, Portugal). O meio de cultura nutriente (do inglês *nutrient broth*, NB) foi composto de extrato de carne (Himedia) e peptona de carne (Merck) suplementado com NaCl (Paureac). Todos estes reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

2.2. Cultivo da bactéria *P. fluorescens*

P. fluorescens foi cultivada num meio NB previamente esterilizado (3 g.L⁻¹ de extrato de carne, 5 g.L⁻¹ de peptona de carne e 2 g.L⁻¹ de NaCl), em *shaker* rotativos (180 rpm) a 30 ± 1°C por aproximadamente 16 h.

2.3. Método de Recobrimento das Membranas Poliméricas

A superfície das membranas de OI e NF foram revestidas com uma camada de solução de PVA (membrana recoberta com PVA), com solução de PVA/extrato de própolis (membrana recoberta com PVA/EP) ou com solução de PVA/óleo de cravo (membrana recoberta com PVA/OC) utilizando a técnica de recobrimento por imersão e secagem à temperatura ambiente. Neste método, cada amostra de membrana plana era fixada em uma placa acrílica, mantendo suas bordas completamente seladas com fita adesiva, sendo mergulhada na solução de revestimento durante dois segundos e, em seguida, colocados na vertical para secar a 25°C.

2.4. Caracterização da Superfície da Membrana

A superfície da membrana de OI foi analisada antes e após o revestimento com soluções aquosas de PVA e PVA/biocidas. O ângulo de contato (Θ) formado pela água sobre a superfície de cada membrana foi determinado utilizando o método da gota séssil (goniômetro SCA20 versão 2, da marca Dataphysics). A morfologia da superfície das membranas foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV, JSM-5300 JEOL) e microscopia de força atômica (AFM NanoWizard,

JPK Instruments). Para a análise no MEV, as amostras foram previamente secas em vácuo à temperatura ambiente durante 12 h e revestidas com ouro. As análises de AFM foram realizadas pela técnica de não-contato em três regiões diferentes de cada amostra de membrana. A carga de superfície de cada membrana foi avaliada pela medição do potencial zeta pelo método eletroforético (SurPass Electro-kinetic Analyze, Anton-Parr). Estas medições foram realizadas em uma solução eletrolítica de KCl 10 mM ao longo de uma faixa de pH de 2-8 a 25°C.

2.5. Caracterização das Propriedades de Transporte das Membranas

O desempenho das membranas de OI foram avaliados através de um módulo de membranas de fluxo tangencial (SEPA CF II Membrane Element Cell, GE), com uma área de membrana de 140 cm². Todos os experimentos nesta célula utilizaram vazão de alimentação (Q) igual a 75,5 L.h⁻¹ e velocidade de superfície (v) igual a 0,18 m.s⁻¹. Um permutador de calor foi ligado na linha de alimentação para manter a temperatura a 21±1°C. Solução de cloreto de sódio 2 g.L⁻¹ foi circulado através do sistema com uma pressão de alimentação de 15 bar a temperatura de 21±1°C, com recirculação das correntes de permeado e concentrado. Já o desempenho das membranas de NF foi avaliado em uma célula de filtração frontal, sob pressão de 15 bar (gás N₂) e agitação magnética. Para esta avaliação, a área de membrana foi de 57 cm². Rejeição a sais foi avaliada com uma solução de sulfato de sódio 2 g.L⁻¹. Para ambos os casos, a rejeição salina foi medida em termos de condutividade e foi calculado pela Equação 1, onde C_p e C_f são as condutividades das soluções obtidas das correntes de permeado e da alimentação (condutivímetro Lab 960, Schott Instruments), respectivamente.

$$R (\%) = 100 \times (C_f - C_p) / C_f \quad (1)$$

2.6. Testes de Longa-duração com Solução Bioincrustante

Nesta etapa do trabalho foi avaliado o desempenho das membranas com e sem modificação. Os sistemas de OI e NF foram operados nas mesmas condições indicadas no item 2.5, no entanto a solução de alimentação foi substituída pelo meio NB inoculado com 10% (v/v) de uma cultura de *P. fluorescens* (4,8 x 10⁷ UFC.mL⁻¹). Ao longo dos testes foram monitoradas propriedades de transporte, como fluxo e rejeição a sais, além de pH, temperatura, densidade óptica das correntes de alimentação e permeado. Após o teste, as superfícies das membranas de OI foram analisadas por espectroscopia de fluorescência 2D (Cary Eclipse, Varian), e as membranas de NF foram fotografadas.

3. RESULTADOS e DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da Superfície das Membranas

As imagens de MEV da superfície das membranas compostas são apresentadas na Figura 1. Esta técnica foi utilizada para verificar a topografia e a homogeneidade do recobrimento na superfície das membranas modificadas. Verifica-se que a superfície da membrana BW30 se tornou mais uniforme depois de ser revestida com PVA. A diminuição da rugosidade é desejável uma vez que pode contribuir para reduzir a adesão de compostos na superfície da membrana.

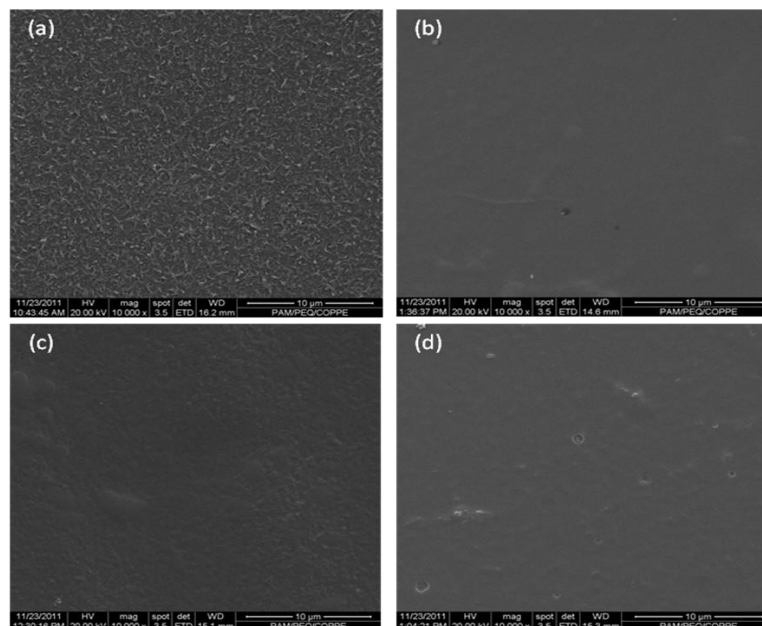


Figura 1 - Fotomicrografia obtida por MEV da superfície da membrana: (a) BW30, (b) BW30 recoberta com PVA, (c) BW30 recoberta com PVA/EP, (d) BW30 recoberta com PVA/OC, com aumento de 10.000 vezes.

A Tabela 1 mostra os valores de parâmetros referentes à rugosidade da superfície das membranas analisadas por AFM para a área de $100 \mu\text{m}^2$, tais como a distância máxima entre pico e vale (R_t) e os valores da rugosidade média (R_a) e da rugosidade média quadrática (RMS). Estes valores representam média de análises em triplicata. Todos os parâmetros obtidos para as membranas modificadas apresentaram valores inferiores aos observados para a membrana original, demonstrando a capacidade do revestimento para tornar a superfície menos rugosa.

Tabela 1 – Parâmetros de rugosidade e ângulo de contato da membrana de poliamida

Membranas	R_a (nm)	RMS (nm)	R_t (nm)	Θ (°)
BW30	$51,2 \pm 2,2$	$63,5 \pm 2,5$	$506,2 \pm 29,0$	$19,7 \pm 0,6$
BW30 recoberta com PVA	$16,6 \pm 2,1$	$21,5 \pm 2,4$	$178,4 \pm 35,7$	$75,5 \pm 0,6$
BW30 recoberta com PVA/EP	$31,6 \pm 10,6$	$42,2 \pm 16,9$	$338,4 \pm 175,2$	$62,0 \pm 0,1$
BW30 recoberta com PVA/OC	$13,0 \pm 1,8$	$17,0 \pm 2,4$	$192,2 \pm 30,7$	$68,7 \pm 1,5$

A Tabela 1 também mostra resultados de ângulo de contato entre a água pura e a superfície das membranas de OI. Membranas comerciais BW30 produz um ângulo de contato com água de cerca de 20° , devido a uma camada protetora de PVA, que já se encontra presente nesta membrana (TANG e LECKIE, 2007). As membranas modificadas com solução de PVA, neste trabalho, mostraram ângulo

de contato de aproximadamente 75°. A hidrofobicidade das membranas recobertas com PVA é elevada devido à reticulação com GA. O ângulo de contato das membranas modificadas diminui após a adição dos biocidas, indicando que a hidrofobicidade das membranas modificadas com PVA/biocidas é melhorada.

A Figura 2 mostra o comportamento do potencial zeta com o pH. A membrana BW30 apresenta potencial zeta positivo em valores de pH menores que 5,0 (ponto isoelétrico), aproximadamente, acima deste pH, a membrana possui cargas negativas na superfície. A literatura relata que o valor do ponto isoelétrico para as membranas de poliamida é em torno de 4,5 (TANG e LECKIE, 2007). Houve um aumento do ponto isoelétrico das membranas recobertas com PVA e PVA/OC em relação à membrana comercial, os valores encontrados são 5,5 e 6,2, respectivamente. A membrana com própolis apresentou um comportamento distinto.

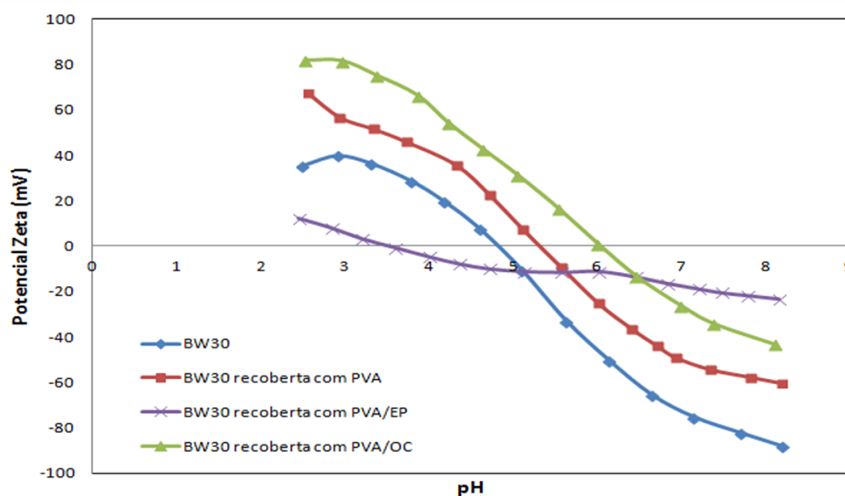


Figura 2 - Variação do potencial zeta em relação ao pH da membrana BW30 não modificada e modificadas com PVA, PVA/EP e PVA/OC.

3.2. Desempenho das Membranas

Desempenho das Membranas BW30 no Sistema de Filtração Tangencial

A membrana modificada com PVA apresentou melhor desempenho, pois a queda de fluxo de permeado normalizado foi menor ao longo do tempo de operação do sistema de OI a 15 bar. Na Figura 3, observa-se que a queda do fluxo para a membrana com PVA chegou a 50% do fluxo inicial, já a membrana original, BW30, apresentou queda de fluxo de permeado em torno de 70%. As membranas modificadas com PVA/biocidas naturais apresentaram quedas intermediárias, 58% para a com extrato de própolis e 67% para a com óleo de cravo, devido ao aumento da resistência ao transporte na presença desses compostos.

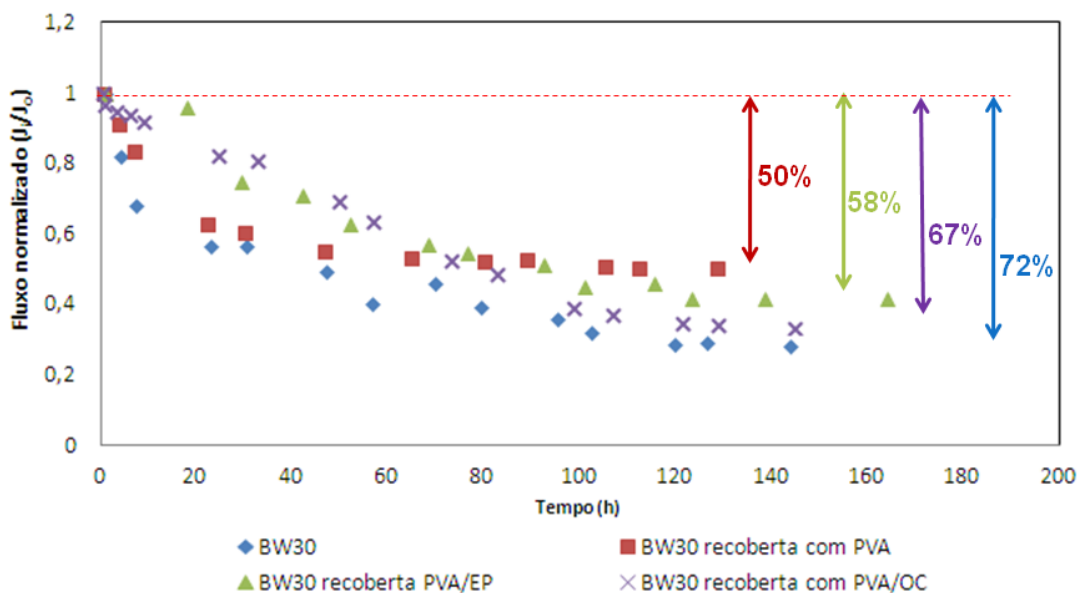


Figura 3 - Queda do fluxo de permeado ao longo do teste com solução bioincrustante.

A Figura 4 mostra os espectros de fluorescência 2D para cada uma das membranas antes e depois do teste de longa duração. Observou-se uma intensidade mais elevada no espectro da membrana BW30 não recoberta e, portanto, a concentração dos compostos na região dos aminoácidos foi superior quando comparada com as membranas revestidas com PVA. A subtração do espectro inicial da membrana a partir do espectro da membrana depois de 150 h de permeação revela uma menor concentração de matéria orgânica na superfície da membrana recoberta com PVA/OC.

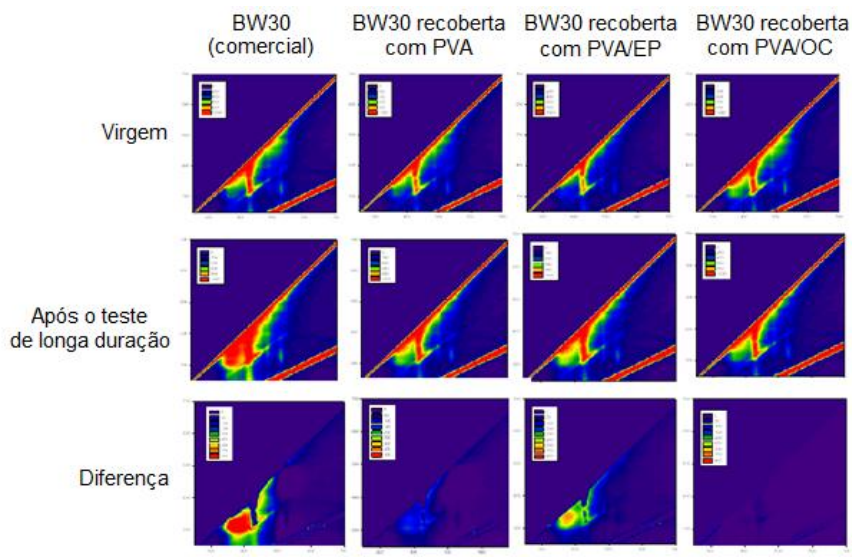


Figura 4 - Os espectros de fluorescência 2D das membranas BW30, original e recobertas, antes e depois do teste de longa duração, e cada respectiva subtração desses espectros.

Desempenho das Membranas NF90 no Sistema de Filtração Frontal

Visando submeter as membranas a condições extremamente incrustantes, realizou-se um ensaio de nanofiltração operada no modo frontal. A Figura 5 mostra a comparação dos desempenhos das membranas NF90 e NF90 recoberta com PVA/OC. Observou-se uma redução drástica do fluxo normalizado quando a membrana NF90 foi usada. Após 48 h, o fluxo chegou a zero. Para a membrana recoberta com PVA/OC, o fluxo de permeado manteve-se mais estável e, mesmo após 48 h, correspondia a 20% do inicial.

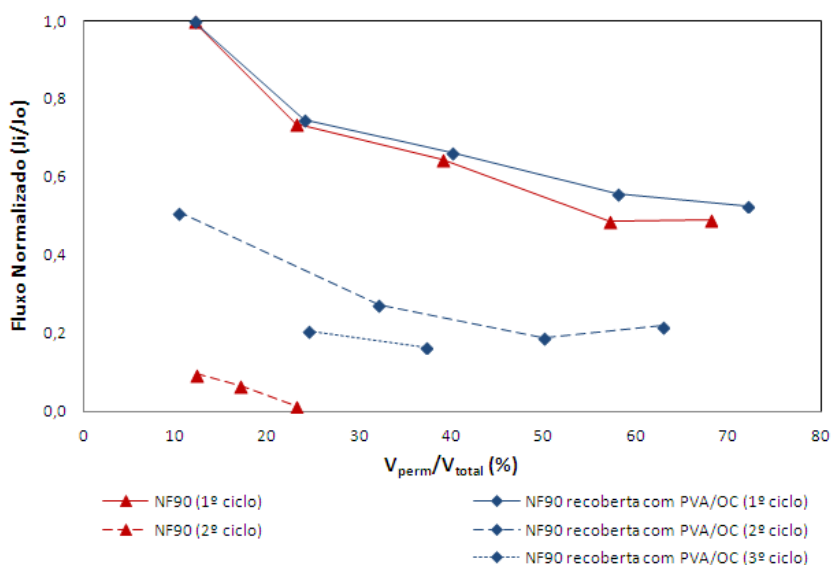


Figura 5 - Fluxo de água através da membrana NF90, comercial e recoberta com PVA/OC durante o tratamento de um meio incrustante.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos na caracterização das membranas de osmose inversa, a redução da rugosidade da superfície da membrana BW30, após um único recobrimento com solução de PVA, mostrou-se como um efeito benéfico na redução da adsorção de incrustações orgânicas. As membranas modificadas tornaram-se mais hidrofóbicas quando comparadas à membrana sem modificação, contudo, foram eficientes em reduzir a adesão de microrganismos. O deslocamento do ponto isoeletrico das membranas modificadas com os biocidas confirmou a alteração nas cargas das membranas, o que pode contribuir para prover um mecanismo adicional de repulsão (repulsão eletrostática) e, conseqüentemente, reduzir a adesão. Também, as membranas contendo PVA e biocidas apresentaram desempenho superior às membranas sem tratamento, permitindo a manutenção do fluxo e rejeição em condições altamente incrustantes, com excelente estabilidade em operações de longo termo.

Sendo assim, o recobrimento das membranas comerciais de OI e NF com solução de PVA/biocidas é tecnicamente viável para aplicação de dessalinização de águas contendo matéria

orgânica e microrganismos, podendo ser caracterizadas como membranas com baixa propensão à formação de bioincrustações.

5. REFERÊNCIAS

AN, Q.; LI, F.; Ji, Y. *et al.* Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes. *J. Membrane Sci.*, v. 367, p. 158–165, 2011.

COSTA, A.C.M. Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações. Tese de Doutorado, PEQ-COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA R. *et al.* Fundamentos e operação dos processos de nanofiltração e osmose inversa, Apostila, 2005.

LIU, L.; XIAO, L.; YANG, F. Terylene membrane modification with polyrotaxanes, TiO₂ and polyvinyl alcohol for better antifouling and adsorption property, *J. Membrane Sci.*, v. 333, p. 110-117, 2009.

SCAZZOCCHIO, F.; D'AURIA, F.D.; ALESSANDRINI, D. *et al.* Multifactorial aspects of antimicrobial activity of propolis, *Microbiol. Res.*, v. 161, p. 327–333, 2006.

SFORCIN, J.M. Propolis and the immune system: a review, *J. Ethnopharmacol.*, v. 113, p. 1–14, 2007.

TANG, C.; LECKIE, J. Membrane independent limiting flux for RO and NF membranes fouled by humic acid, *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, p. 4767–4773, 2007.

ZHANG, Y.; LI, H.; LI, H. *et al.* Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membranes, *Desalination*, v. 192, p. 214–223, 2006.