

# Avaliação de alumina e carvão ativado conjugados com nanopartículas de prata como pré-tratamentos para nanofiltração visando à redução da incrustação

*Evaluation of alumina and activated carbon conjugated to silver nanoparticles as nanofiltration pre-treatments aiming at fouling reduction*

**Guilherme Otávio Rosa e Silva<sup>1\*</sup>** , **Marcelo Garzon Viana Collares<sup>1</sup>**, **Alexyuss Nogueira Coração de Leão e Silva<sup>1</sup>**, **Laura Hamdan de Andrade<sup>1</sup>**

## RESUMO

A má distribuição geográfica de águas em território nacional aliada ao seu desperdício, à poluição dos cursos d'água próximos aos centros urbanos e industriais e à eficiência inadequada de processos de tratamento convencionais faz com que o tratamento e o reúso de água sejam tópicos de crescente importância no Brasil. Um dos métodos de tratamento de água são os processos de separação por membranas, como a nanofiltração. No entanto, esses processos estão sujeitos ao fenômeno de incrustação, que provoca diminuição gradativa de sua eficiência. Sendo assim, o presente trabalho visou à avaliação de diferentes métodos de pré-tratamento de água para mitigação da formação de biofilme em membranas de nanofiltração. Os processos de adsorção em partículas de alumina e desinfecção por meio de carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata foram aplicados em uma amostra de um corpo d'água superficial. As amostras com e sem pré-tratamento foram nanofiltradas e a propensão à incrustação de cada uma foi avaliada. As eficiências de remoção de compostos orgânicos dos adsorventes empregados separadamente e em conjunto e as análises de absorção UV/Vis, microscópio eletrônico de varredura e espectroscopia de energia dispersiva do carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata mostraram que os materiais empregados no pré-tratamento puderam ser apropriadamente sintetizados. Foi possível também identificar os principais grupos funcionais dos biopolímeros presentes nos biofilmes formados ao longo do tempo. Por fim, pôde-se observar que a adsorção da matéria orgânica é mais eficiente para o controle da incrustação rápida, enquanto o efeito bactericida se destaca no controle a longo prazo.

**Palavras-chave:** tratamento de água; nanofiltração; mitigação de biofilme; nanopartículas de prata; alumina; carvão ativado.

## ABSTRACT

The poor geographical distribution of water in the national territory combined with its waste, the pollution of watercourses close to urban and industrial centers, and the inadequate efficiency of conventional treatment processes make the treatment and reuse of water topics of increasing importance in Brazil. One of the advanced water treatment methods is membrane separation processes, such as nanofiltration. However, these processes are subject to fouling phenomenon, which causes a gradual decrease in the efficiency of the process. Therefore, the present work aims to evaluate different methods of pretreatment of water to mitigate the formation of biofilm in nanofiltration membranes. The adsorption processes on alumina particles and disinfection through activated carbon impregnated with silver nanoparticles were applied to a sample of a surface water body. Samples with and without pretreatment were nanofiltered and the propensity to fouling was evaluated. The efficiency of the adsorbents, used both separately and together, in removing organic compounds and the UV/Vis, scanning electron microscope, and Energy-dispersive X-ray spectroscopy analyses of the activated carbon impregnated with silver nanoparticles showed that the materials used in the pre-treatment were properly synthesized. It was also possible to identify the main functional groups of the biopolymers present in biofilms formed over time. Finally, it was observed that the adsorption of organic matter is more efficient for the control of rapid fouling while the bactericidal effect stands out in the long-term fouling control.

**Keywords:** water treatment; nanofiltration; biofilm mitigation; silver nanoparticles; alumina; activated carbon.

<sup>1</sup>Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais - Belo Horizonte (MG), Brasil.

\*Autor correspondente: [gui2512@gmail.com](mailto:gui2512@gmail.com)

**Conflitos de interesse:** os autores declaram não haver conflitos de interesse.

**Financiamento:** nenhum.

**Recebido:** 08/07/2020 - **Aceito:** 07/02/2021 - **Reg. ABES:** 20200244

## INTRODUÇÃO

No Brasil, para que a água possa ser usada para fins potáveis, é necessário que ela passe por métodos de tratamento capazes de adequar seus parâmetros de qualidade aos padrões de potabilidade requeridos pela legislação vigente, ou seja, a Portaria de Consolidação nº 5/2017 (BRASIL, 2017). Entretanto, a maioria das Estações de Tratamento de Água convencionais empregadas no Brasil não é capaz de remover todos os poluentes da água, como fármacos, hormônios e agrotóxicos (GALINDO *et al.*, 2012).

Nesse cenário, um dos métodos que mais têm ganhado destaque nos últimos anos são os processos de separação por membranas (PSM). Em razão da simplicidade operacional, da eficiência e da facilidade de escalonamento, o uso de membranas apresentou grande crescimento nos últimos anos. Particularmente, para tratamento de água, as membranas de nanofiltração (NF) têm ganhado destaque por serem adequadas para a obtenção de água com qualidade para consumo humano (ABDEL-FATAH, 2018). Entretanto, a ocorrência de incrustação das membranas, que é responsável por reduzir o fluxo de permeado, aumentar a pressão de operação e reduzir a eficiência de remoção de poluentes, é inevitável (ZHAO *et al.*, 2012). Para controle dessa incrustação, medidas preventivas, como o emprego de tecnologias de pré-tratamento, tais como coagulação, floculação, ozonização, adsorção, oxidação e micro ou ultrafiltração, devem ser consideradas (MOHAMMAD *et al.*, 2015).

Nas águas superficiais, a matéria orgânica natural é apontada como um dos principais agentes incrustantes de membranas, uma vez que pode causar incrustação principalmente por formação de torta (SHAO *et al.*, 2014). Dessa forma, o uso de pré-tratamentos para sua remoção, por meio de adsorventes, por exemplo, torna-se importante. Diversos autores estudaram a remoção da matéria orgânica natural por alumina aquecida (*Heated Aluminum Oxide Particles* — HAOPs), obtendo bons resultados (KIM *et al.*, 2008, 2010; MODARRESI; *et al.*, 2019). Modarresi *et al.* (2019) mostraram, ainda, que as partículas de alumina aquecidas funcionam sinergicamente com o carvão ativado, de forma que a mistura dos dois adsorventes se mostrou mais eficiente na remoção de matéria orgânica do que o uso isolado deles.

Os compostos orgânicos constituintes da torta servem de alimento para microrganismos que podem formar uma colônia espessa de difícil remoção na superfície da membrana, denominada biofilme (DESMOND *et al.*, 2018). Para o crescimento do biofilme, é necessário que haja a combinação de células microbianas vivas e nutrientes. Assim, a formação de biofilme pode ser mitigada por meio da remoção de matéria orgânica ou do uso de agentes bactericidas, como as nanopartículas de prata (AgNPs), que vêm ganhando destaque em razão de seu bom desempenho e de seu efeito oligodinâmico (PANPALIYA *et al.*, 2019). Quando conjugadas às membranas de NF, as AgNPs são mais vantajosas que o cloro, uma vez que este causa severos danos ao material da membrana.

Para o tratamento de água, é comum que o uso das partículas seja feito com o auxílio de um suporte, por exemplo, carvão ativado. A superfície do carvão ativado é favorável à colonização de bactérias, fazendo com que essas sejam destruídas em sua proximidade pela ação dos íons  $Ag^+$  (RIBEIRO, 2014; YAMAGUCHI *et al.*, 2017).

Quando agentes bactericidas são usados para tratamento de água, deve-se considerar que o agente pode ser tóxico a outros seres vivos, como é o caso da prata, que impede, por exemplo, o desenvolvimento vegetal (GONÇALVES *et al.*, 2016). Entretanto, esse risco é reduzido quando o agente é usado em uma etapa de pré-tratamento a um processo de NF, que é capaz de reter tanto as partículas suspensas quanto os íons prata solúveis (RIBEIRO, 2014).

Assim, muito embora já possam ser encontrados diversos artigos relacionados a essa área de conhecimento, a avaliação, prevenção e mitigação da incrustação em membranas de NF ainda precisam ser mais estudadas e desenvolvidas (MOHAMMAD *et al.*, 2015). Especialmente, a literatura ainda carece de estudos sobre novos materiais que possam ser usados nas etapas de pré-tratamento, assim como sobre o melhoramento de seu desempenho por meio de sua conjugação. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo analisar e comparar a eficiência de diferentes agentes de pré-tratamento, sendo eles a mistura de carvão ativado e partículas de alumina aquecida como adsorventes e AgNPs suportadas em carvão ativado como bactericida. Ademais, este artigo visou também à avaliação do desempenho de membrana de NF aplicada ao tratamento de água superficial submetida a esses diferentes pré-tratamentos.

## METODOLOGIA

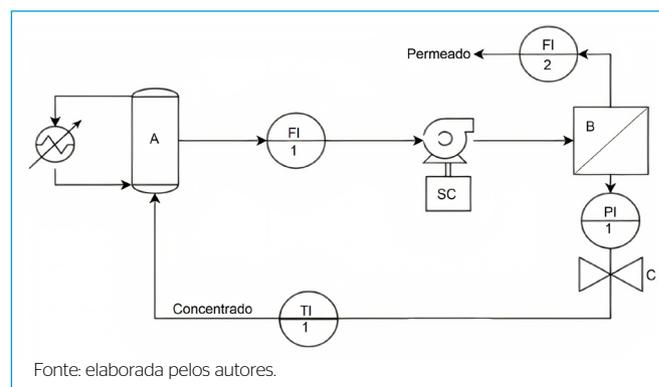
### Amostra de água superficial

Para a realização dos experimentos foi utilizada água proveniente da Lagoa da Pampulha, em Belo Horizonte, Minas Gerais. As amostras de água foram coletadas no dia da realização dos experimentos e mantidas refrigeradas até o momento de seu uso.

### Aparato experimental

#### Unidade de nanofiltração

Para os ensaios de NF, foi utilizada uma unidade de filtração por membranas em escala laboratorial (Figura 1). O sistema era composto de tanque de alimentação de 3 L (reservatório A), onde havia um refrigerador para manter a temperatura em 25°C, bomba diafragma acoplada a um inversor de frequência (SC), válvula para ajuste de pressão (C), indicador de pressão (PI1), indicador de vazão da alimentação (FI1) e permeado (FI2), indicador de temperatura (TI1) e uma célula de filtração de aço inox (B). A célula possuía diâmetro de 9,8 cm e proporcionava uma área de filtração de 75 cm<sup>2</sup>. Foi utilizada a membrana comercial NF90 da DowFilmtec™, que foi cortada adequadamente e inserida na célula. Um espaçador de alimentação de 711 µm (28 mil), comumente utilizado em módulos comerciais de NF e osmose inversa, foi inserido sobre a membrana para melhor distribuição do fluxo de alimentação.



Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 1 - Fluxograma do sistema experimental de nanofiltração.

### Célula de fluxo para análise de formação de biofilme

Para a análise da formação do biofilme, uma célula de fluxo (Figura 2) foi construída por meio de uma adaptação da metodologia proposta por Pereira, Morin e Melo (2002). Nela, a água com e sem pré-tratamento foi inserida em um reservatório (recipiente A) e bombeada através de uma mangueira de silicone até a célula de fluxo, onde ocorria seu contato com a membrana de NF. O posicionamento da membrana na célula permitia que a água fluísse paralelamente à sua superfície. A água que saía da célula de fluxo era encaminhada para um segundo reservatório (recipiente B), de onde ela era novamente bombeada rumo ao primeiro reservatório. Todos os compartimentos presentes no sistema foram devidamente vedados visando evitar contaminações externas.

### Procedimento experimental

#### Caracterização da amostra

Inicialmente, a amostra de água da Lagoa da Pampulha foi caracterizada por pH, condutividade elétrica a 20°C, turbidez, absorção em UV<sub>254</sub> e concentração de íons ferro (Fe) e manganês (Mn), conforme o *Standard Methods for Water and Wastewater Examination* (BAIRD *et al.*, 2017). Para análise de Fe e Mn, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica SHIMADZU 7000, devidamente calibrado.

#### Pré-tratamentos aplicados à amostra de água

De início, a água bruta foi preliminarmente filtrada por meio de um papel filtro quantitativo ALBET 145 ( $\varnothing = 15 \text{ cm}$  e  $\varnothing_{\text{poro}}$  entre 7 e 11  $\mu\text{m}$ ) para a remoção de sólidos grosseiros. Posteriormente, as amostras foram submetidas a cada um dos quatro sistemas: nenhum pré-tratamento, pré-tratamento com adsorventes (partículas de alumina aquecidas e carvão ativado), pré-tratamento com agente bactericida AgNPs suportadas em carvão ativado, e a conjugação dos dois pré-tratamentos.

A alumina aquecida foi sintetizada pela reação entre uma solução de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 10 mM, que foi neutralizada até atingir o pH 7,0, utilizando NaOH 0,1 M. Posteriormente, a suspensão obtida foi filtrada e o material retido foi aquecido em um béquer com água destilada na temperatura de ebulição durante 30 minutos. A mistura foi novamente filtrada. As partículas de alumina aquecida obtidas foram utilizadas nos ensaios de pré-tratamento da água logo após sua síntese (LIU *et al.*, 2017).

Nesse primeiro pré-tratamento, 2 L da amostra (após a filtração preliminar) foram inseridos em três cubas de ensaio Jar-Test. À primeira cuba foram

adicionados 40 mg da alumina sintetizada; à segunda, 40 mg de carvão ativado comercial C1012.01AH (Synth); e à terceira foi adicionada uma mistura de 20 mg de alumina e 20 mg de carvão ativado (MODARRESI, *et al.* 2019). O sistema foi agitado por 120 minutos a uma velocidade de 350 rpm. Após esse período, a água foi separada dos adsorventes por filtração a vácuo. A eficiência de remoção de matéria orgânica de cada sistema foi calculada por meio da redução da absorção da amostra de água no comprimento de onda de 254 nm antes e após o contato com o adsorvente.

Já as partículas foram sintetizadas utilizando nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como agente precursor e citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) como redutor. Todo o procedimento foi conduzido na ausência de luz com o uso de papel alumínio. Primeiramente, 20 mL de solução de nitrato de prata 2 mM foram colocados em uma bureta; 100 mL de uma solução de citrato de sódio 7 mM foram adicionados em um Erlenmeyer e tiveram seu pH ajustado para 9 com gotas de ácido nítrico e NaOH. O Erlenmeyer foi então colocado em uma chapa de aquecimento até atingir o ponto de ebulição sob agitação vigorosa com barra magnética. Nesse momento, a solução de nitrato de prata foi adicionada gota a gota até que se observasse uma cor amarelada pouco intensa (PINEDO *et al.*, 2018). Ao fim da síntese, 1 g de carvão ativado foi levemente macerado e misturado com 500 mL da dispersão de AgNPs durante 24 h a 150 rpm, visando obter um carvão com aproximadamente 5% de prata em peso. Por fim, a mistura foi filtrada e passou por um processo de secagem a temperatura ambiente.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado à espectroscopia de energia dispersiva (EDS) JEOL JSM-IT300MEV foi usado para analisar as partículas. As amostras foram recobertas com ouro antes da análise. Utilizou-se também um espectrofotômetro UV/Vis DR 3900 para caracterizar a suspensão de partículas recém-sintetizadas.

Para o pré-tratamento da água com esse agente bactericida, foram adicionados 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  desse produto final a 2 L de água da Lagoa da Pampulha filtrada preliminarmente em um Jar-Test com agitação durante 2 h e rotação de 350 rpm. Ao final, a água pré-tratada foi filtrada com papel filtro quantitativo ALBET 145.

Por fim, o último pré-tratamento consistiu na conjugação dos outros dois. Dessa forma, a amostra foi pré-tratada inicialmente pela mistura de adsorventes e, em seguida, pelo carvão ativado impregnado com as AgNPs.

### Avaliação do desempenho da nanofiltração

Antes de cada ensaio, a membrana foi compactada por meio da filtração de água destilada à pressão de 10 bar. Em seguida, a permeabilidade hidráulica da membrana foi determinada utilizando as pressões de 10, 8, 6 e 4 bar, para as quais o fluxo de permeado foi medido até sua estabilização. A temperatura foi também monitorada periodicamente. O valor de permeabilidade obtido foi usado no cálculo da resistência hidráulica da membrana ( $R_{\text{membrana}}$ , em  $\text{m}^{-1}$ ), segundo a Equação 1.

$$R_{\text{membrana}} = \frac{1}{K_{\text{virgem}} \cdot \mu} \quad (1)$$

Em que:

$K_{\text{virgem}}$  = permeabilidade da água a 25°C ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1}$ );

$\mu$  = viscosidade do permeado ( $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ ), considerada igual à viscosidade da água.

Após essa etapa, cada uma das quatro amostras de água, com ou sem pré-tratamento, foi inserida no tanque de alimentação na unidade de NF. O processo

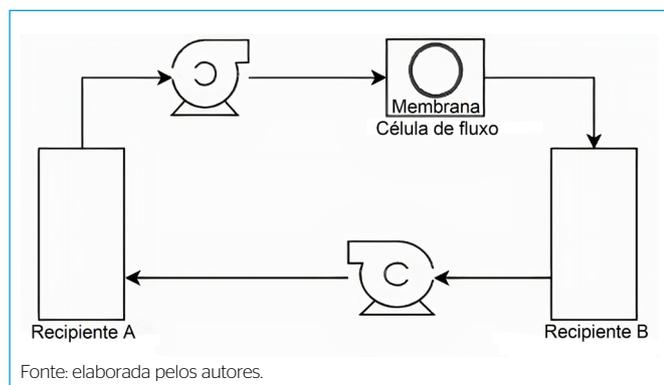


Figura 2 - Fluxograma da célula de fluxo utilizada nos experimentos.

de NF aconteceu a pressão constante de 10 bar e vazão de alimentação de 2,4 L.min<sup>-1</sup>. O fluxo de permeado e a temperatura do sistema foram monitorados periodicamente. Por um período de 2 h, o sistema operou no modo recirculação total, com permeado e concentrado retornando para o tanque de alimentação. Após esse período, o sistema passou a operar no modo de concentração, com retorno apenas do concentrado para o tanque de alimentação e coleta de permeado, até um grau de recuperação de aproximadamente 2,5%. O permeado coletado foi analisado segundo condutividade, UV<sub>254</sub>, Fe e Mn.

Com o fluxo de permeado obtido em regime permanente, a resistência total à filtração ( $R_{total}$  em m<sup>-1</sup>) foi calculada (Equação 2).

$$R_{total} = \frac{P - \sigma \Delta \pi}{J_{amostra} \cdot \mu} \quad (2)$$

Em que:

P = pressão através da membrana;

$\sigma$  = coeficiente de reflexão, que pode ser considerado como a rejeição média da membrana aos solutos presentes na água;

$\Delta \pi$  = diferença das pressões osmóticas do concentrado e do permeado;

$J_{amostra}$  = fluxo de permeado, em m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> (MATTARAJ *et al.*, 2008).

Como a amostra possui baixas concentrações de sais, o valor de  $\Delta \pi$  foi considerado igual a zero.

Por fim, a resistência total da incrustação ( $R_{incrustação}$ ) foi calculada pela Equação 3, baseada no modelo das resistências em série.

$$R_{incrustação} = R_{total} - R_{membrana} \quad (3)$$

### Avaliação da formação de biofilme

Quatro células de fluxo foram alimentadas com cada uma das quatro amostras de água fortificadas com os seguintes nutrientes: 5 g.L<sup>-1</sup> de di-hidrogenofosfato de amônio, 1 g.L<sup>-1</sup> de bifosfato de potássio e 0,2 g.L<sup>-1</sup> de sulfato de magnésio (COSTA, 2016). O sistema operou durante 15 dias.

Ao final do tempo de operação, as membranas foram removidas da célula de fluxo. Uma fração das membranas foi analisada por meio de MEV/EDS para avaliar a morfologia das superfícies incrustadas e identificar os principais elementos presentes na camada de biofilme. O restante do biofilme foi raspado da superfície da membrana para posterior análise de substâncias poliméricas extracelulares (EPS), por meio da concentração de carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956) e de proteínas (LOWRY *et al.*, 1951), e investigação dos principais grupos funcionais dos biopolímeros, por meio de infravermelho por transformada de Fourier – IVTF (IRAffinity-1, SHIMADZU). O espectro foi obtido na faixa de 4.000 a 500 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 0,5 cm<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da amostra

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização físico-química da amostra de água.

O valor de turbidez (Tabela 1) se encontra acima do estabelecido para um corpo d'água Classe 3. A turbidez está diretamente relacionada à qualidade da água e um alto valor pode indicar a presença de microrganismos, inclusive

patogênicos, além de alterar as propriedades organolépticas da água para o consumo (LIMA *et al.*, 2014). Além disso, a alta turbidez é responsável por aumentar o potencial de incrustação da solução de alimentação de membranas de NF (TOUATI *et al.*, 2018). O resultado obtido para a turbidez após a filtração mostra eficiência de remoção de 92%, por meio do tratamento preliminar.

O UV<sub>254</sub> é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica natural na água, apontada como a principal causadora de incrustação em membranas, incluindo as de NF (SHAN *et al.*, 2016). Segundo Campos (2014), uma água com absorvância maior que 0,2 ( $\pm 0,01$ ) necessita de tratamento antes do consumo. A água coletada da Lagoa da Pampulha tem absorvância de 0,260 ( $\pm 0,009$ ) (Tabela 1), indicando a necessidade de ser tratada em razão da alta concentração de matéria orgânica no meio.

As concentrações de Fe e Mn dissolvidos (Tabela 1) são menores que os valores apresentados no relatório do IGAM de monitoramento da qualidade da água da Lagoa da Pampulha em 2019 – 0,33 e 0,12 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente – (INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS, 2019), e encontram-se abaixo do limite para enquadramento em Classe 3.

### Pré-tratamento da água por meio de adsorventes

As moléculas que compõe a chamada matéria orgânica natural são os principais causadores de incrustação em NF de águas superficiais (SHAN *et al.*, 2016), além de favorecer a formação de biofilme. Dessa forma, sua remoção em etapas de pré-tratamento é desejável. As reduções percentuais de absorvância no comprimento de onda de 254 nm para amostras de água após pré-tratamento com adsorção com carvão ativado (20 mg.L<sup>-1</sup>), alumina (20 mg.L<sup>-1</sup>), empregados individualmente e misturados (10 mg.L<sup>-1</sup> de carvão + 10 mg.L<sup>-1</sup> de alumina) foram de 52, 40 e 59%, respectivamente.

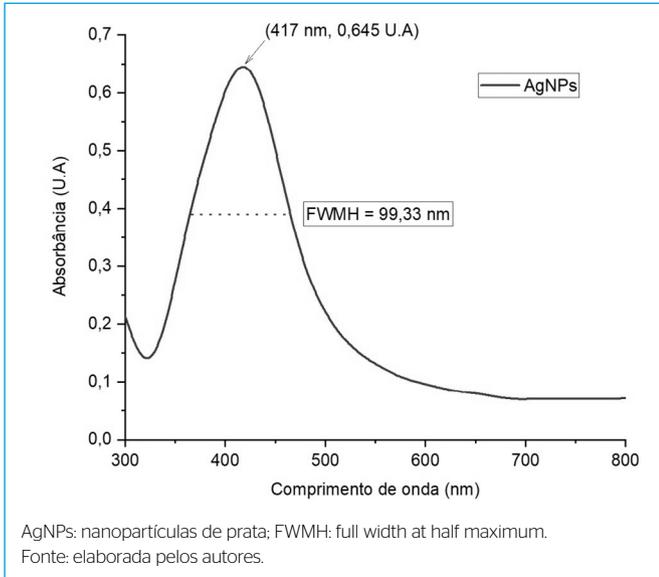
Nota-se, portanto, que, quando aplicados individualmente, o carvão ativado apresentou maior eficiência de adsorção do que a alumina. Esses resultados estão em consonância com os encontrados por Modarresi *et al.* (2018) e Cai, Wee *et al.* (2013). Foi relatado que, enquanto o carvão ativado apresenta maior remoção para moléculas de menor tamanho, a alumina aquecida remove seletivamente moléculas de maior massa molecular, o que está relacionado a suas diferenças de energia de interação, hidrofobicidade e tamanho de poros (CAI *et al.*, 2013; MODARRESI *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2020). Dessa forma, sugere-se prevalência de moléculas de menor massa molecular na amostra de água estudada.

Por outro lado, a mistura de adsorventes apresentou maior eficiência do que qualquer um dos adsorventes individuais. Como a matéria orgânica natural compreende vários grupos de compostos com diferentes afinidades a cada adsorvente, uma mistura de adsorventes possibilita a interação e consequente remoção

**Tabela 1** – Resultados da caracterização da amostra da água da Lagoa da Pampulha.

Parâmetro	Valor
pH	7,57 $\pm$ 0,03
Condutividade elétrica	486,2 $\pm$ 42,4 $\mu$ S.cm <sup>-1</sup>
Turbidez bruta	414 $\pm$ 18 FTU
Turbidez após filtração preliminar	31,88 $\pm$ 1,31 FTU
UV <sub>254</sub>	0,260 $\pm$ 0,009
Concentração de ferro	0,168 $\pm$ 0,002 mg.L <sup>-1</sup>
Concentração de manganês	0,111 $\pm$ 0,001 mg.L <sup>-1</sup>

FTU: Formolina turbidity units.



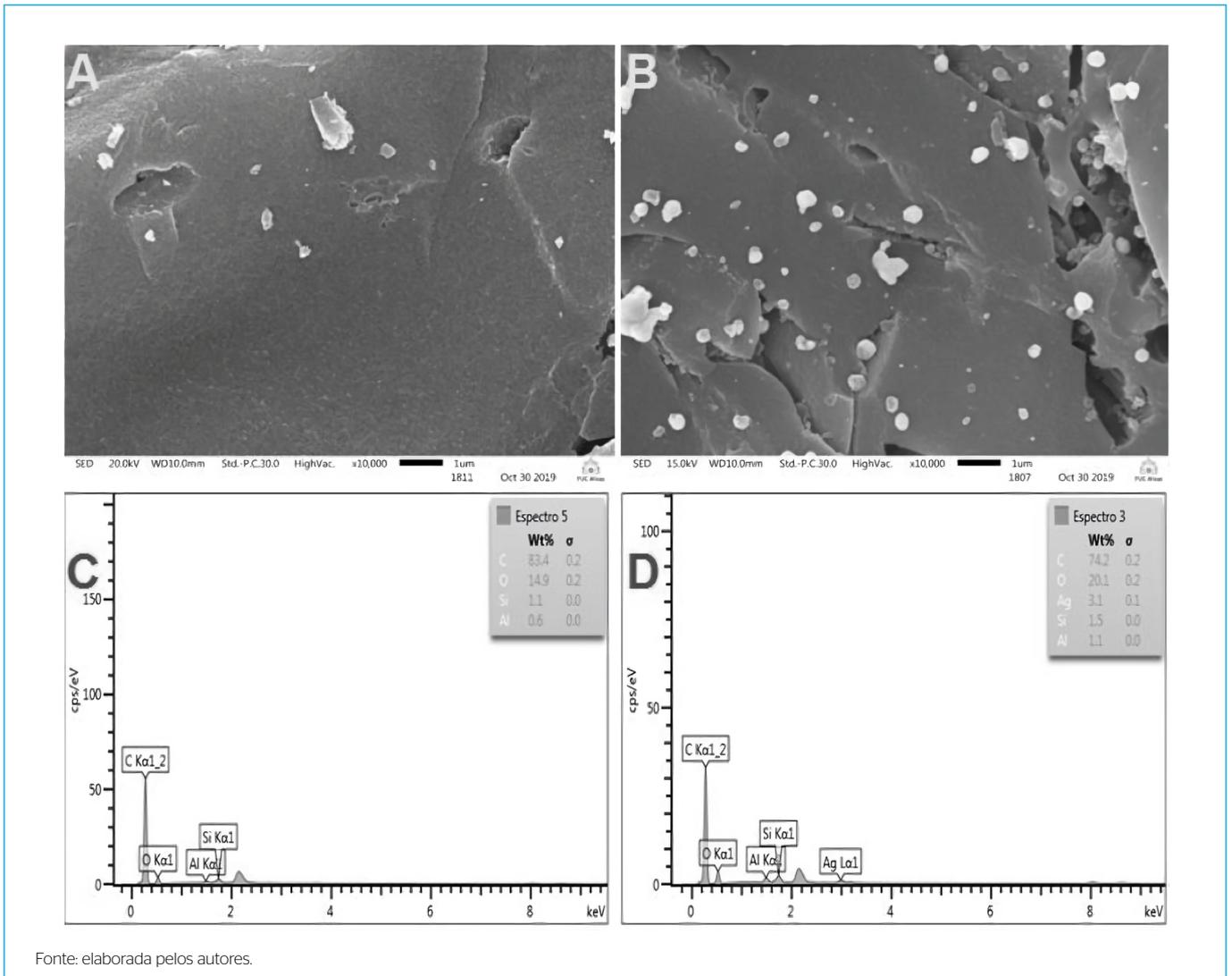
**Figura 3** - Espectro de absorvância da suspensão de nanopartículas de prata.

de maior quantidade de matéria (MODARRESI *et al.*, 2018). Dessa forma, os ensaios posteriores de NF foram realizados com a mistura dos dois adsorventes.

### Síntese de nanopartículas de prata

De acordo com a Figura 3, a máxima absorvância da suspensão de AgNPs foi encontrada no comprimento de onda de 417 nm, o que está diretamente relacionado à formação de partículas em escala nanométrica (GAKIYA-TERUYA *et al.*, 2018). Por sua vez, a largura à meia altura da curva se relaciona com a variabilidade do tamanho das partículas. Sendo assim, nota-se uma distribuição de tamanho irregular.

Com relação ao processo de impregnação do carvão ativado com as AgNPs, a partir da análise das Figuras 4A e 4B (micrografias do carvão antes e após o processo de impregnação, respectivamente), é possível perceber o surgimento de pequenos sólidos esféricos aderidos à superfície do carvão. O maior tamanho de algumas partículas aponta para a possibilidade de aglomeração de algumas AgNPs durante o processo de impregnação. Ainda, a partir das análises das composições da superfície do carvão ativado (Figuras 4C e 4D), é possível confirmar o aparecimento de prata após o processo de impregnação.



**Figura 4** - (A) Micrografia e (C) espectroscopia de energia dispersiva do carvão ativado, e (B) micrografia e (D) espectroscopia de energia dispersiva do carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata, respectivamente.

### Avaliação do desempenho da nanofiltração

A Figura 5 apresenta a relação entre fluxo e fluxo inicial para cada uma das quatro amostras de água durante o processo de NF. Há uma redução de fluxo de permeado em função do tempo para todas as amostras, o que é provocado pela ocorrência de polarização de concentração e incrustação. Entretanto, percebe-se que a realização de pré-tratamento contribui para a redução da incrustação, uma vez que o decaimento do fluxo de permeado para a amostra sem pré-tratamento é expressivamente maior.

O pré-tratamento com carvão impregnado com as AgNPs objetivava, majoritariamente, a eliminação de células microbianas e a redução da formação de biofilme. Uma vez que uma redução acentuada de fluxo em razão da bioincrustação não é esperada nas primeiras horas de filtração (ZHAO et al., 2012), o maior fluxo obtido para essa amostra em relação à sem pré-tratamento indica que o carvão ativado usado como suporte das AgNPs também atuou como adsorvente, reduzindo a concentração de outros compostos incrustantes dissolvidos na água. Ainda, o pré-tratamento conjugado aparenta ter melhor desempenho do que o com a mistura de adsorventes, o que também pode estar associado ao aumento da remoção de compostos incrustantes em razão da adsorção suplementar no carvão ativado utilizado como suporte das AgNPs.

A Tabela 2 apresenta as resistências da incrustação ao início e ao final do experimento de NF. Apesar de a resistência inicial da NF da amostra sem pré-tratamento ser menor, após 2 h de filtração ela sofreu um aumento de 3,3 vezes, indicando elevado potencial incrustante. Por outro lado, a resistência da incrustação da amostra pré-tratada com o sistema conjugado se elevou em apenas 50%, aproximadamente.

Também foi avaliada a condutividade do permeado em função do tempo (Figura 6). É possível perceber a tendência de decaimento da condutividade ao longo do tempo até uma estabilização de valores em torno de 80 minutos de operação. Todas as amostras obtiveram, ao final do experimento, baixa condutividade (< 10  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), associada à alta eficiência de remoção pela NF (> 98%). Porém, nota-se menor condutividade nas amostras que passaram pelos pré-tratamentos que mais reduziram a incrustação. Dois fatores justificam esse fato. Primeiro, o maior fluxo de solvente causa diluição dos solutos

no permeado. Ainda, a incrustação prejudica a condição de escoamento na superfície da membrana, dificultando o retorno dos sais retidos para o seio da solução e intensificando a polarização de concentração. Dessa forma, a concentração de sais na superfície da membrana aumenta, assim como sua passagem para o permeado por difusão.

Em relação aos íons Fe e Mn, todas as amostras de permeado apresentaram concentração menor que 0,0001  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , o que gera retenção > 99,8% para ambos os cátions.

### Avaliação da formação de biofilme

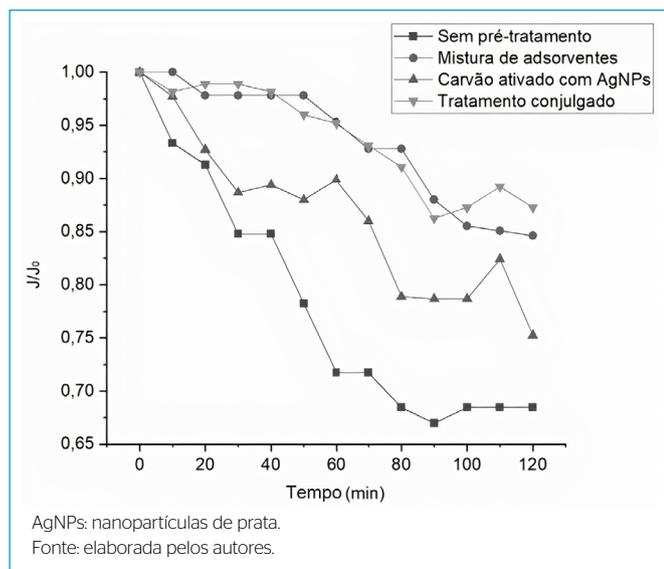
As Figuras 7 e 8 apresentam resultados de MEV e EDS das membranas após contato com as amostras de água nas células de fluxo. A quantidade de fósforo (P) nas amostras tratadas com o agente bactericida é muito pequena ou inexistente (Figuras 8C e 8D). Uma vez que esse é um componente importante das células bacterianas, esses resultados podem ser justificados pela pequena quantidade de biofilme formada sobre as membranas expostas à água após esses pré-tratamentos (Figuras 7E e 7G). Pelo contrário, nos sistemas sem pré-tratamento e com pré-tratamento por adsorção, destaca-se a maior quantidade de biofilme formado (Figuras 7A e 7C) e de P e outros metais (cálcio - Ca, potássio - K, sódio - Na) (Figuras 8A e 8B), que possivelmente foram precipitados na forma de sais insolúveis ou adsorvidos na camada de biofilme.

Observa-se nas micrografias com maior ampliação que o biofilme formado na ausência de pré-tratamento foi o mais espesso, estando a superfície

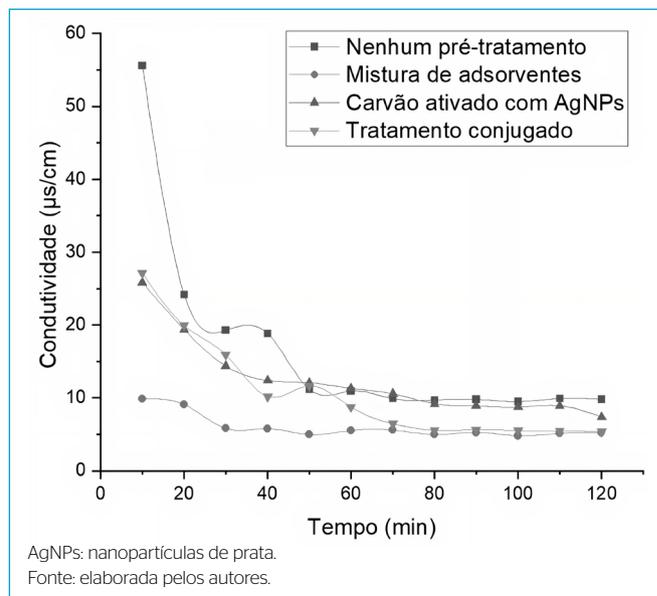
**Tabela 2 -** Variação da resistência da incrustação no tempo inicial e após duas horas de nanofiltração.

Resistência	Inicial ( $\times 10^{13}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Final ( $\times 10^{13}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Varição ( $\times 10^{13}\cdot\text{m}^{-1}$ )
Nenhum pré-tratamento	1,81	7,81	6,00
Mistura de adsorventes	2,54	5,47	2,93
Carvão ativado com AgNPs	2,25	7,58	5,33
Tratamento conjugado	4,44	6,94	2,50

AgNPs: nanopartículas de prata.



**Figura 5 -** Fluxo instantâneo em relação ao fluxo inicial ( $J/J_0$ ) em função do tempo de filtração para diferentes amostras de água.

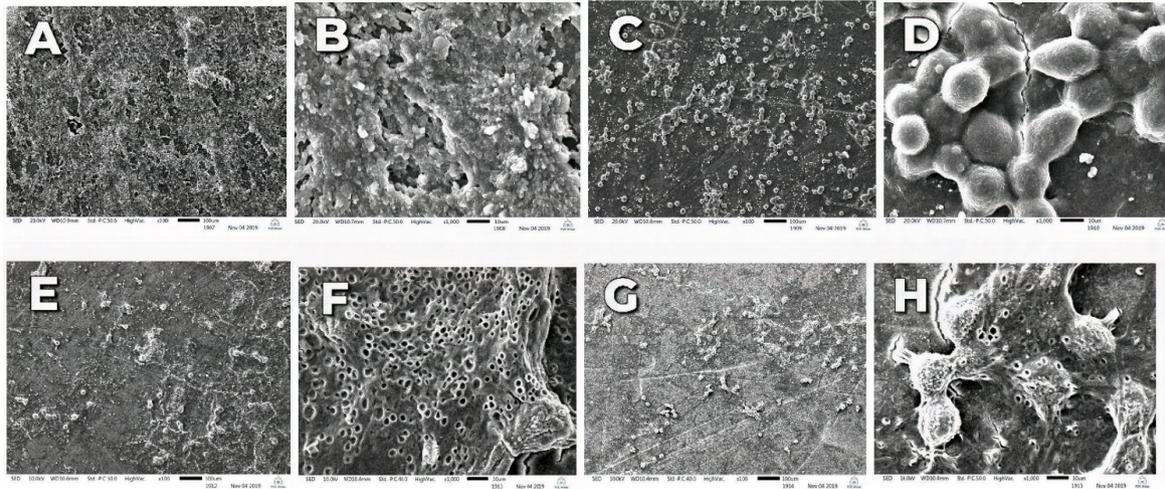


**Figura 6 -** Condutividade do permeado da nanofiltração em função do tempo.

da membrana quase completamente recoberta (Figura 7B). Por sua vez, o sistema de mistura de adsorventes apresentou uma formação de biofilme ainda bem nítida, mas menos espessa (Figura 7D), comprovando assim a importância da remoção de matéria orgânica para o controle do crescimento microbiano. Os biofilmes observados para as amostras que envolvem a ação bactericida das AgNPs são ainda menos espessos e rugosos (Figuras 7F e 7H). Além

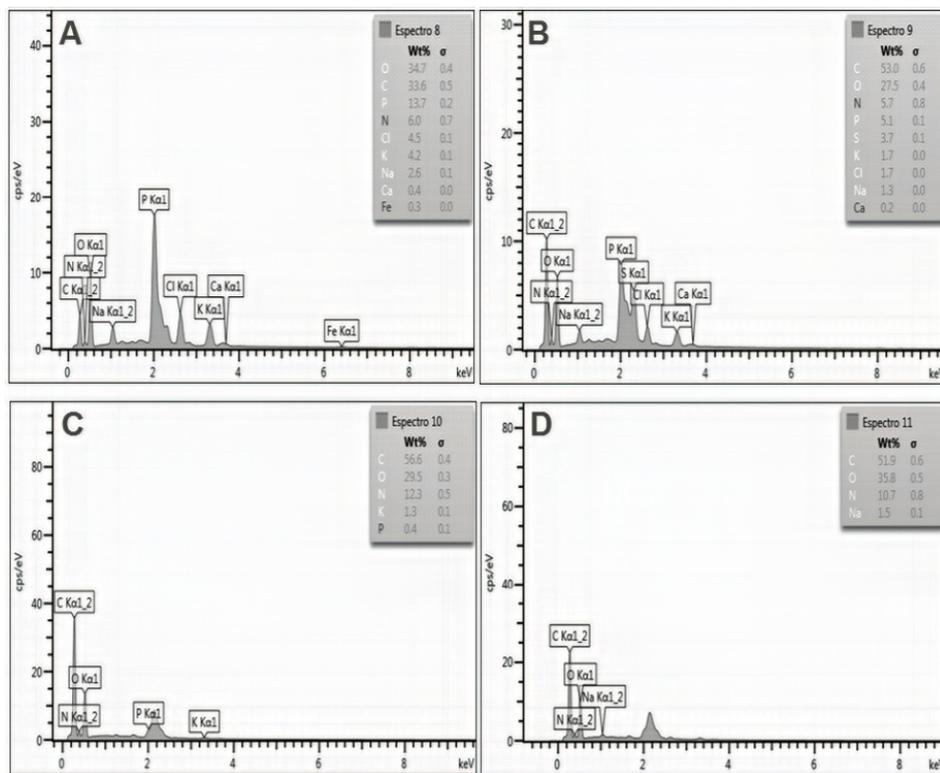
disso, percebe-se a presença de falhas na superfície do biofilme, características da ação da prata e responsáveis por torná-lo mais poroso (ALMEIDA *et al.*, 2018; KRANZ *et al.*, 2019).

Os biofilmes obtidos foram analisados por IVTF (Figura 9). As bandas presentes na região do espectro entre 3.500 e 3.200  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento da ligação entre nitrogênio e hidrogênio, que se refere ao grupo



Fonte: elaborada pelos autores.

**Figura 7** - Micrografias das superfícies das membranas de nanofiltração e dos biofilmes formados sobre elas na célula de fluxo alimentada com água sem pré-tratamento [ampliação de (A) 100x e (B) 1000x], após pré-tratamento com a mistura de adsorventes [(C) 100x e (D) 1000x], com carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata [(E) 100x e (F) 1000x] e com o sistema conjugado [(G) 100x e (H) 1000x].



Fonte: elaborada pelos autores.

**Figura 8** - Resultados de espectroscopia de energia dispersiva obtidos para as imagens ampliadas 100x das membranas (A) após contato com água sem pré-tratamento, (B) após pré-tratamento com a mistura de adsorventes, (C) com carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata e (D) com o sistema conjugado.

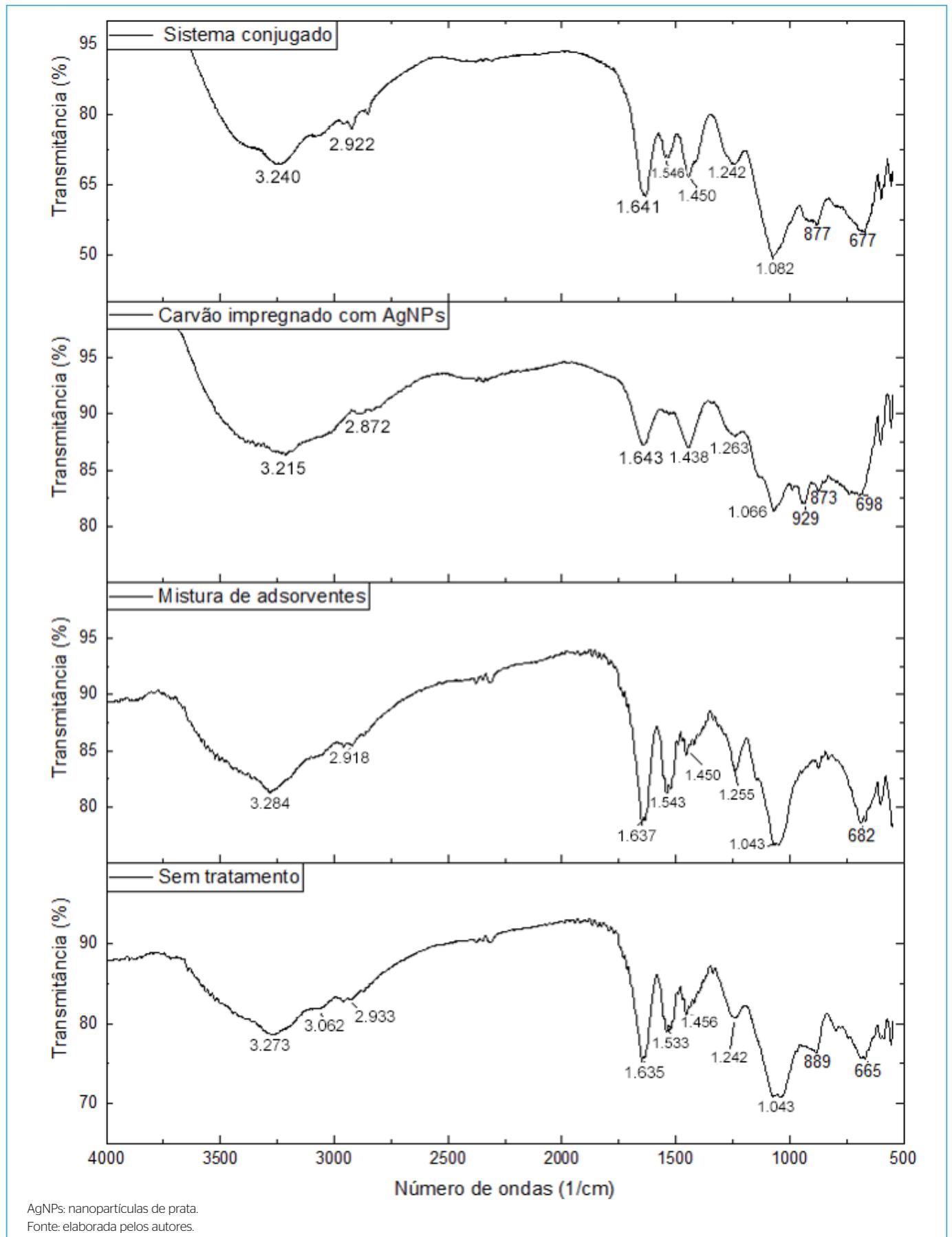


Figura 9 - Análise de infravermelho dos biofilmes formados por meio das diferentes amostras de água.

amida presente nas proteínas. As bandas entre 3.000 e 2.800  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos assimétricos de C-H, tanto em  $\text{CH}_2$  quanto em  $\text{CH}_3$ , o que indica a presença de ácidos graxos nas amostras. Os picos que estão na região de comprimento de ondas entre 1.700 e 1.500  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a amidas primárias e secundárias, que também apontam para a presença de proteínas no biofilme. Os picos presentes na região entre 1.500 e 1.200  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados com o estiramento gerado entre a ligação do grupo C=O com o grupo COO<sup>-</sup>, que faz parte da estrutura dos aminoácidos. Outra possibilidade é que essa região indique a presença de fosfolipídios, correspondentes à presença de bandas que podem ser do estiramento P=O. Essa possibilidade pode ser descartada para os casos em que houve o uso das AgNPs, uma vez que a análise EDS não apontou vestígios de P em tais amostras (Figura 8). As bandas encontradas no espectro na região entre 1.200 e 900  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento da ligação C-O-C, encontrada na estrutura de polissacarídeos. As bandas abaixo de 900  $\text{cm}^{-1}$  representam a região de impressão digital da amostra (MISKAN *et al.*, 2016).

As EPS constituem até 90% da massa do biofilme (NAGARA *et al.*, 2018) e são compostas de macromoléculas, principalmente carboidratos e proteínas, excretadas pelos próprios microrganismos. As EPS são responsáveis pelo desenvolvimento do biofilme na membrana em razão de sua capacidade de se aderir à sua superfície. Ainda, podem provocar incrustação em razão do bloqueio dos poros ou formação de torta, aumentando a polarização de concentração e prejudicando o desempenho da membrana (FIROUZJAEI *et al.*, 2020). A quantidade de EPS nos biofilmes é apresentada na Tabela 3.

O biofilme obtido com a amostra de água sem pré-tratamento foi o que apresentou maior concentração de EPS, tanto no que se refere a carboidrato quanto proteína. Além disso, nesse caso, nota-se maior concentração de proteínas do que de carboidratos, similar ao que foi encontrado por outros autores (YIN *et al.*, 2020). Todos os pré-tratamentos foram eficientes na redução das EPS, o que contribui para a mitigação da incrustação da membrana de NF, especialmente o pré-tratamento conjugado. A redução de carboidratos de 13, 33 e 33% para os pré-tratamentos com mistura de adsorventes, carvão ativado com AgNPs e tratamento conjugado,

**Tabela 3** - Concentração de proteínas e carboidratos nas amostras de biofilme.

Amostras	Proteínas ( $\text{g.g}_{\text{biofilme}}^{-1}$ )	Carboidratos ( $\text{g.g}_{\text{biofilme}}^{-1}$ )
Nenhum pré-tratamento	37	15
Mistura de adsorventes	12	13
Carvão ativado com AgNPs	9	10
Tratamento conjugado	6	10

AgNPs: nanopartículas de prata.

respectivamente, é, especialmente, positiva, uma vez que a literatura mostra uma forte relação entre a adesão das EPS nas membranas e a concentração de polissacarídeos (YING *et al.*, 2013).

## CONCLUSÕES

É possível afirmar que todos os processos aplicados como pré-tratamento contribuíram para menor decaimento do fluxo de permeado da NF. Especialmente as amostras pré-tratadas com carvão ativado e alumina aquecida e com o tratamento conjugado, que associou os adsorventes com AgNPs suportadas em carvão, apresentaram menor aumento da resistência da incrustação ao longo do tempo de filtração e menor condutividade do permeado. Dessa forma, a remoção de matéria orgânica natural da água por adsorção mostrou-se mais importante do que o efeito bactericida para o desempenho da membrana em ensaios de curta duração.

A célula de fluxo foi capaz de simular em uma escala laboratorial a ocorrência da bioincrustação sobre a membrana. Os resultados de MEV, EDS e infravermelho apontaram para a presença de biofilme em todas as membranas, porém em menores proporções para as amostras que sofreram pré-tratamento com agente bactericida. Os resultados de proteínas e carboidratos do biofilme indicaram redução de EPS para todos os pré-tratamentos, principalmente para os com AgNPs. Dessa forma, a fim de assegurar a mitigação da incrustação de maneira mais eficiente, visando à redução do decaimento do fluxo a curto e longo prazos, pré-tratamentos que proporcionem em conjunto a remoção dos compostos orgânicos e a ação bactericida devem ser priorizados.

## CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Silva, G.O.R.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Investigação, Metodologia, Administração do Projeto, Recursos, Software, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição. Collares, M.G.V.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Investigação, Metodologia, Administração do Projeto, Recursos, Software, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição. Silva, A.N.C.L.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Investigação, Metodologia, Administração do Projeto, Recursos, Software, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição. Andrade, L.H.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Investigação, Metodologia, Administração do Projeto, Recursos, Software, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição.

## REFERÊNCIAS

ABDEL-FATAH, M.A. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Engineering Journal*, v.9, n.4, p. 3077-3092, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>

ALMEIDA, J.; CEHELLA, B.C.; BERNARDI, A.V.; LIMA PIMENTA, A.; FELIPPE, W.T. Effectiveness of nanoparticles solutions and conventional endodontic irrigants against *Enterococcus faecalis* biofilm. *Indian Journal of Dental Research*, v. 29, n. 3, p. 347, 2018. [https://doi.org/10.4103/ijdr.IJDR\\_634\\_15](https://doi.org/10.4103/ijdr.IJDR_634_15)

- BAIRD, R.; EATON, A.; RICE, E. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 23. ed. Nova York: LMC – Pharmabooks, 2017.
- BRASIL. Portaria de Consolidação Nº 5/2017. 2017. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html).
- CAI, Z.; WEE, C.; BENJAMIN, M.M. Fouling mechanisms in low-pressure membrane filtration in the presence of an adsorbent cake layer. *Journal of Membrane Science*, v. 433, p. 32-38, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.007>
- CAMPOS, M.C.D. *Influência da recirculação de água de lavagem de filtros na qualidade da água tratada para consumo humano*. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- DESMOND, P.; BÖNI, L.; FISCHER, P.; MORGENROTH, E.; DERLON, N. Stratification in the physical structure and cohesion of membrane biofilms – Implications for hydraulic resistance. *Journal of Membrane Science*, v. 564, p. 897-904, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.088>
- DUBOIS, M.; GILLESIM, K.A.; HAMILTON, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, p. 350-356, 1956. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- FIROUZJAEI, M.D.; SEYEDPOUR, S.F.; AKTIJ, S.A.; GIAGNORIO, M.; BAZRAFSHAN, N.; MOLLAHOSSEINI, A.; SAMADI, F. AHMADALIPOUR, S.; FIROUZJAEI, F.D.; ESFAHANI, M.R.; TIRAFERRI, A.; ELLIOTT, M.; SANGERMANO, M.; ABDELRASOUL, A.; MCCUTCHEON, J.R.; SADRZADEH, M.; ESFAHANI, A.R.; RAHIMPOUR, A. Recent advances in functionalized polymer membranes for biofouling control and mitigation in forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 596, p. 117604, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117604>
- GAKIYA-TERUYA, M.; PALOMINO-MARCELO, L.; RODRIGUEZ-REYES, J. Synthesis of highly concentrated suspensions of silver nanoparticles by two versions of the chemical reduction method. *Methods and Protocols*, v. 2, n. 1, p. 3, 2018. <https://doi.org/10.3390/mps2010003>
- GALINDO, H.V.C.; SILVA, G.L.; DUARTE, A.D.; SILVA, R.F. Identificação de contaminantes emergentes em reservatórios de água para abastecimento humano: estudo de caso: reservatório de Taquara-Caruaru-PE. In: *XXXII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO*. Bento Gonçalves: ABEPRO, 2012.
- GONÇALVES, S.P.C.; STRAUSS, M.; DELITE, F.S.; CLEMENTE, Z.; CASTRO, V.L.; MARTINEZ, D.S.T. Activated carbon from pyrolysed sugarcane bagasse: Silver nanoparticle modification and ecotoxicity assessment. *The Science of the total environment*, v. 565, p. 833-840, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.041>
- INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS (IGAM). *Monitoramento da qualidade das águas superficiais na sub-bacia do Ribeirão Pampulha*. Belo Horizonte: IGAM, 2019.
- KIM, J.; CAI, Z.; BENJAMIN, M.M. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, v. 310, n. 1-2, p. 356-364, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.007>
- KIM, J., CAI, Z., BENJAMIN, M.M. NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system. *Journal of Membrane Science*, v. 349, n. 1-2, p. 35-43, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.017>
- KRANZ, S.; GUELLMAR, A.; VOELPEL, A.; LESSER, T.; TONNDORF-MARTINI, S.; SCHMIDT, J.; SCHRADER, C.; FAUCON, M.; FINGER, U.; PFISTER, W.; DIEFENBECK, M.; SIGUSCH, B. Bactericidal and biocompatible properties of plasma chemical oxidized titanium (TiOB®) with antimicrobial surface functionalization. *Materials*, v. 12, n. 6, p. 866, 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12060866>
- LIMA, J.O.G.; FRANÇA, A.M.M.; LOIOLA, H.G. Hydrochemical implications of electrical conductivity and chloride ion on the quality of groundwater from region semi-arid of Ceará. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 2, p. 279-292, 2014.
- LIU, T.; YANG, B.; GRAHAM, N.; LIAN, Y.; YU, W.; KENING, S. Mitigation of NOM fouling of ultrafiltration membranes by pre-deposited heated aluminum oxide particles with different crystallinity. *Journal of Membrane Science*, v. 544, p. 359-367, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.048>
- LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, A.L. Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal of biological Chemistry*, v. 193, n. 1, p. 265-275, 1951.
- MA, Y.; VELIOĞLU, S.; TANIS-KANBUR, M.B.; WANG, R.; CHEW, J.W. Mechanistic understanding of the adsorption of natural organic matter by heated aluminum oxide particles (HAOPs) via molecular dynamics simulation. *Journal of Membrane Science*, v. 598, p. 117651, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117651>
- MATTARAJ, S.; JARUSUTTIRAK, C.; JIRARATANANON, R. A combined osmotic pressure and cake filtration model for crossflow nanofiltration of natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, v. 322, n. 2, p. 475-483, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.049>
- MISKAN, M.; ISMAIL, M.; GHASEMI, M.; JAMALIAH JAHIM, J.; NORDIN, D.; BAKAR, M.H.A. Characterization of membrane biofouling and its effect on the performance of microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 1, p. 543-552, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.037>
- MODARRESI, S.; BENJAMIN, M.M. New Insights and Model for Understanding NOM Adsorption onto Mixed Adsorbents. *Environmental Science & Technology*, v. 52, n. 11, p. 6343-6349, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00849>
- MODARRESI, S.; BENJAMIN, M.M. Using adsorbent mixtures to mitigate membrane fouling and remove NOM with microgranular adsorptive filtration. *Journal of Membrane Science*, v. 573, p. 528-533, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.009>
- NAGARA, V.; SKILLMAN, L.; HO, D.L.G. Review – Bacteria and their extracellular polymeric substances causing biofouling on seawater reverse osmosis desalination membranes. *Journal of Environmental Management*, v. 223, p. 586-599, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.088>
- PANPALIYA, N.P.; DAHAKE, P.T.; KALE, Y.J.; DADPE, M.V.; KENDRE, S.B.; SIDDIQI, A.G.; MAGGAVI, U.R. In vitro evaluation of antimicrobial property of silver nanoparticles and chlorhexidine against five different oral pathogenic bacteria. *The Saudi dental journal*, v. 31, n. 1, p. 76-83, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2018.10.004>
- PINEDO, A.; ALCÁZAR, B.; REYES, J.C.F.R. *Protocol for the synthesis of silver nanoparticles using sodium citrate and sodium borohydride as reducing agents*. Lima: Universidad de Ingeniería y Tecnología, 2018. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12852.76168>

RIBEIRO, G.V. *Obtenção de carvão ativado impregnado com prata para fins bactericidas*. 48 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

SHAN, L.; FAN, H.; GUO, H.; JI, S.; ZHANG, G. Natural organic matter fouling behaviors on superwetting nanofiltration membranes. *Water Research*, v. 93, p. 121-132, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.054>

SHAO, S.; LIANG, H.; QU, F.; YU, H.; LI, K.; LI, G. Fluorescent natural organic matter fractions responsible for ultrafiltration membrane fouling: Identification by adsorption pretreatment coupled with parallel factor analysis of excitation-emission matrices. *Journal of Membrane Science*, v. 464, p. 33-42, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.071>

TOUATI, K.; GZARA, L.; MAHFOUDDI, S.; BOUREZGUI, S.; HAFIANE, A.; ELFIL, H. Treatment of coastal well water using ultrafiltration-nanofiltration-reverse osmosis to produce isotonic solutions and drinking water: Fouling behavior and energy efficiency. *Journal of Cleaner Production*, v. 200, p. 1053-1064, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.024>

YAMAGUCHI, N.U.; ABE, S.A.L.; MEDEIROS, F.V.S.; VIEIRA, A.M.S.; BERGAMASCO, R. Hybrid gravitational microfiltration system for drinking water purification. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 12, n. 2, p. 168, 2017. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2047>

YING, W.; GITIS, V.; LEE, J.; HERZBERG, M. Effects of shear rate on biofouling of reverse osmosis membrane during tertiary wastewater desalination. *Journal of Membrane Science*, v. 427, p. 390-398, 2013.

YIN, W.; HO, J.S.; CORNELISSEN, E.R.; CHONG, T.H. Impact of isolated dissolved organic fractions from seawater on biofouling in reverse osmosis (RO) desalination process. *Water Research*, v. 168, n.1, p. 115198, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115198>

ZHAO, S.; ZOU, L.; MULCAHY, D. Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis-nanofiltration system using divalent draw solute. *Desalination*, v. 284, p. 175-181, 2012.

