

Método de impregnação química aplicado em tubos microporosos e membranas tubulares para a microfiltração de emulsões e suspensões de bactérias

(Method of chemical impregnation applied to microporous tubes and tubular membranes for the microfiltration of emulsions and bacteria suspensions)

R. Del Colle¹, R. N. Haneda¹, E. Longo², M. J. Godinho², S. R. Fontes¹

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de S. Carlos, Universidade de S. Paulo - USP
Av. Trabalhador São-carlense, 400, C.P. 359, S. Carlos, SP 13566-590

²Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos, UFSCar, S. Carlos, SP
srf@sc.usp.br

Resumo

Uma técnica de impregnação química via solução de precursor foi desenvolvida para formação de filmes finos em tubos microporosos e membranas tubulares. O desempenho desta técnica foi analisado no processo de microfiltração de emulsões (óleo vegetal/água) e de suspensões de bactérias (*Escherichia coli*) do soro residual do processamento de queijo. Os tubos microporosos (tamanho nominal 0,5 µm) foram impregnados com solução precursora de zircônia (e calcinados a 600 e 900 °C) afim de influenciar na melhora do processo de desmulsificação e as membranas cerâmicas (tamanho nominal entre 0,8 µm e 1,2 µm) foram impregnadas com precursor (e calcinadas a 600 °C) para formação de prata metálica, para agir como bactericida na suspensão residual de bactérias da indústria de queijo. O meio poroso impregnado foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados da análise do permeado para valores do teor orgânico de carbono são respectivos ao tratamento de emulsões; o valor da contagem de bactérias via análise de plaqueamento é respectivo ao tratamento de suspensão de bactérias. Os resultados foram analisados e discutidos em função do desempenho e da influência da impregnação quanto à presença de zircônia ou prata para cada aplicação.

Palavras-chave: impregnação, prata, zircônia, filtração tangencial, bactéria, emulsão.

Abstract

A technique of chemical impregnation by precursor solution was developed for the formation of thin films in microporous tubes and tubular membranes. The performance of this technique was analyzed by the microfiltration process of emulsions (vegetable oil/water) and bacteria suspensions (*Escherichia coli*) of the whey of milk of cheese processing. The microporous tubes (nominal pore size 0.5 µm) were impregnated with a precursor zirconia solution and calcined at 600 and 900 °C to influence the improvement of the demulsification process. Ceramic membranes (nominal pore size between 0.8 µm and 1.2 µm) were impregnated with a silver precursor and calcined at 600 °C forming metallic silver to act as bactericide in the residual bacteria suspension of the dairy products. The impregnated porous medium was characterized by scanning electron microscopy. The results of the permeate analysis for values of organic carbon content refer to emulsion treatment and the value of counting of bacteria by plating analysis is related to the treatment of bacteria suspension. The results were analyzed as a function of the performance and influence of the impregnation regarding the presence of zirconia or silver for each application.

Keywords: impregnation, silver, zirconia, cross-flow filtration, bacterium, emulsion.

INTRODUÇÃO

Recentemente, o desenvolvimento de materiais nano-estruturados tem auxiliado o avanço nas áreas da ciência dos materiais e da química do estado sólido. Para isto, métodos de síntese estão sendo desenvolvidos para possibilitar a obtenção de partículas nanométricas (restritamente menores que 10 nm) com baixo grau de aglomeração e estreita faixa

de distribuição de tamanho. Em destaque, para a obtenção destes materiais, têm-se os seguintes métodos: precursores poliméricos, sol-gel e deposição em fase de vapor. Destes, o método dos precursores poliméricos (método de Pechini) tem sido usado na obtenção de pós nanométricos e filmes finos cerâmicos.

O método de Pechini consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em solução

aquosa) com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (etilenoglicol), visando uma distribuição melhor dos cátions (aleatoriedade) a nível atômico, na estrutura polimérica [1].

As diversas técnicas de síntese de partículas metálicas conduzem à obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades catalíticas e/ou magnéticas. Sendo assim, alguns parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam a um melhor controle de área superficial, menor tamanho médio de partículas e baixo grau de aglomeração.

No processamento e manutenção de materiais nanoestruturados, o tratamento térmico é considerado uma etapa crítica, uma vez que a elevada reatividade superficial das partículas facilita a sinterização produzindo, desta forma, aglomerados de tamanho macroscópico que possuem propriedades menos vantajosas que as dos compostos em escala nanométrica. O uso de uma matriz inorgânica como hospedeira conduz à obtenção de partículas metálicas de tamanhos uniformes e dispersão homogênea de agrupamentos de átomos metálicos, ao contrário dos métodos convencionais de preparação de metais suportados. Sabe-se que a eficiência catalítica de metais de transição sólidos frequentemente aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. Porém, quando partículas metálicas de tamanho reduzido são obtidas, a probabilidade de agregação dos grupos de átomos aumenta, principalmente sob tratamento térmico [1]. As propriedades gerais dos materiais nanoestruturados podem ser otimizadas através da variação do tamanho dos grãos, tornando-os elementos a serem aplicados tecnologicamente em dispositivos magnéticos [2, 3], ópticos [4] e como catalisadores [5].

O método de Pechini (adaptado para a aplicação) foi utilizado para obter um precursor metálico (citrato de prata), para a impregnação de membranas comerciais utilizadas no processo de microfiltração tangencial, com objetivo de reter e/ou eliminar microrganismos da água residual da fabricação de queijo [6]. A membrana comercial de 1,2 μm impregnada com prata metálica (material bactericida) apresentou resultados satisfatórios de eliminação de bactérias somente quando impregnada. E com isto, pôde-se notar a relevância da impregnação da prata no meio micro poroso.

Outro precursor metálico (citrato de zircônio) foi utilizado para impregnação de tubos cerâmicos (de alumina) a fim de obter zircônia em sua estrutura microporosa (por meio de sinterização em diferentes temperaturas). Esses tubos foram então aplicados como meio filtrante para desemulsificação de emulsões óleo vegetal/água. Os estudos mostraram que em geral, os tubos impregnados apresentaram melhor desempenho no processo de separação de emulsões do que os tubos sem impregnação, utilizando condições fluidodinâmicas semelhantes [7].

Estes processos de separação através de filtração tangencial utilizando membranas têm tido grande demanda em diversas áreas da engenharia de processos. Os processos de filtração tangencial, que envolvem o uso de tecnologia

de membranas, movimentam atualmente mais de US\$ 2,0 bilhões [8].

Tendo em vista o grande interesse neste ramo da indústria, as duas aplicações utilizando o processo de separação (microfiltração tangencial) apresentado neste trabalho, visam implementar uma nova técnica de impregnação com o objetivo de modificar a estrutura do meio filtrante, para melhorar o seu desempenho no processo ao qual foi aplicado. Isso irá refletir diretamente na eficácia da separação, seja de óleo; no caso das emulsões, seja de bactérias; no caso de águas residuárias contendo as mesmas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção dos precursores

Para a obtenção dos precursores, fez-se uma adaptação do método de Pechini, eliminando a etapa de polimerização que consiste na adição de poliálcoois à solução de ácido cítrico, por reação de poliesterificação, a qual resulta na formação de uma solução polimérica. Portanto, sintetizou-se apenas uma solução de citrato metálico, conforme mostra a Fig. 1.

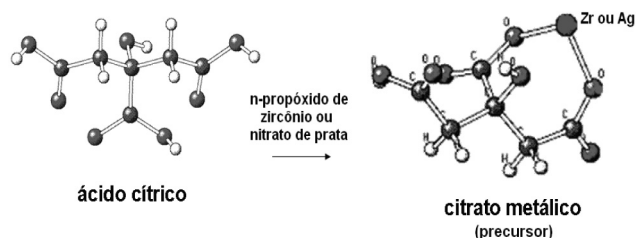


Figura 1: Modelo proposto para o processo de formação do citrato metálico ou precursor.

[Figure 1: Model proposed for the process of metallic citrate formation or precursor.]

A síntese do citrato de zircônio foi feita por meio da dissolução simples de 0,2016 mol ou 38,74 g de ácido cítrico em 500 mL de água destilada, sob agitação mecânica constante e aquecimento (60-80 °C). Após completa dissolução do ácido cítrico, foram adicionados 0,0672 mol ou 21,9949 g de n-propóxido de zircônio, com uma razão molar de 3/1 de ácido cítrico para n-propóxido.

Depois da adição total do n-propóxido de zircônio, foi adicionado aproximadamente 8 mL de ácido nítrico, a fim de acelerar a solubilização do n-propóxido e após solubilização completa do mesmo, foi realizada uma filtração simples da solução, à frio. A solução foi aferida em um balão volumétrico de 500 mL com água destilada para repor a água evaporada durante a preparação.

O citrato de prata foi preparado seguindo-se a proporção de 0,1008 mol ou 19,3665 g de ácido cítrico anidro (inicialmente diluído em água destilada, sob agitação mecânica) para 0,0336 mol ou 5,7076 g de nitrato de prata, seguindo a mesma razão molar do caso anterior. Posteriormente, adicionou-se o nitrato de prata à solução de

ácido cítrico. Para evitar a precipitação do nitrato de prata, aqueceu-se a solução até 80 °C. A solução de citrato de prata foi também aferida em um balão volumétrico de 250 mL com água destilada.

Método de impregnação

Os tubos cerâmicos (0,5 µm) pré-sinterizados e as membranas comerciais (0,8 e 1,2 µm) foram impregnados por capilaridade, introduzindo-os em uma proveta contendo de 5 a 8 mL da solução de citrato de zircônio ou prata; de modo que os tubos cerâmicos ficassem em contato com a solução por aproximadamente 14 h. A absorção gradual das soluções precursoras pelos tubos porosos através de capilaridade, proporcionou um espalhamento mais homogêneo da solução na estrutura cerâmica dos tubos.

Tratamento térmico

Os tubos cerâmicos de alumina foram pré-tratados termicamente para a definição do tamanho médio dos poros e para a obtenção de resistência mecânica em suas estruturas, através da sinterização a diversas temperaturas (1430, 1450, 1470 e 1490 °C), numa razão de aquecimento de 10 °C/min e depois resfriados até 30 °C a uma taxa de 10 °C/min. Com este tratamento térmico, verificou-se por meio da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, o tamanho médio de poros do material cerâmico.

Após a impregnação das estruturas cerâmicas (com solução precursora de prata) o material foi calcinado em forno lacrado, tipo tubo e tratado termicamente em diferentes temperaturas entre 100 e 600 °C, com tempos variáveis e com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de N₂ (para não oxidar a prata presente), sendo resfriado até 30 °C a uma taxa de 10 °C/min.

Para os tubos impregnados com solução precursora de zircônia, os tubos cerâmicos foram calcinados em mufla programada e tratados termicamente em diferentes temperaturas de 100 a 600 °C e de 100 a 900 °C, com tempos variáveis, seguindo as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento do caso anterior, mas com atmosfera de ar. A calcinação dos tubos e o tratamento térmico foram feitos com o objetivo de eliminar a matéria orgânica presente nas soluções e transformá-la nos respectivos metais de interesse (prata e zircônio na forma de óxido metálico ou zircônia.).

Instrumentação

Para avaliar a estrutura cerâmica dos tubos quanto à distribuição de tamanho médio de poros, uma análise de porosimetria por intrusão de mercúrio foi feita em um porosímetro Autopore II/9220 (Micrometrics Instruments Corp.). Para a caracterização microestrutural, foi usado o microscópio eletrônico de varredura (Zeiss, DSM940A). Um difratômetro Siemens D5000, usando a radiação K α do Cu e monocromador de grafite, foi utilizado para caracterização por difração de raios X.

Em ambos os processos de microfiltração estudados foram variados alguns parâmetros fluidodinâmicos, como pressão transmembrana e vazão da corrente de alimentação (que reflete diretamente na variação do número de Reynolds) e também temperatura (para o caso da microfiltração com suspensões de bactérias). Tanto a bancada experimental utilizada, como detalhes referentes aos dois processos, podem ser encontrados em [6, 7].

Amostras de fluxo do permeado, recolhidas durante os experimentos realizados para microfiltração de emulsões, foram analisadas quanto ao teor de carbono orgânico total (TOC) em equipamento Shimadzu-5000A.

Para a realização das análises microbiológicas por meio da contagem de unidades formadoras de colônia (UFC) por grama de permeado, seguiu-se a 20th Ed. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, com bomba à vácuo (Marconi, NA056) e estufa de cultura (Fanem, 502).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização microestrutural

Teoricamente, a altas temperaturas a estrutura do poro de cerâmicas porosas não é constante, devido à sinterização e/ou transformação de fase de materiais cerâmicos [9]. Embora membranas cerâmicas sejam conhecidas por terem muito mais estabilidade térmica do que membranas poliméricas, a sinterização e/ou transformação de fase pode mudar a estrutura dos poros de membranas cerâmicas porosas a elevadas temperaturas. Portanto, amostras do material cerâmico sinterizado foram retiradas para a análise de porosidade e distribuição de tamanho de poros, por meio

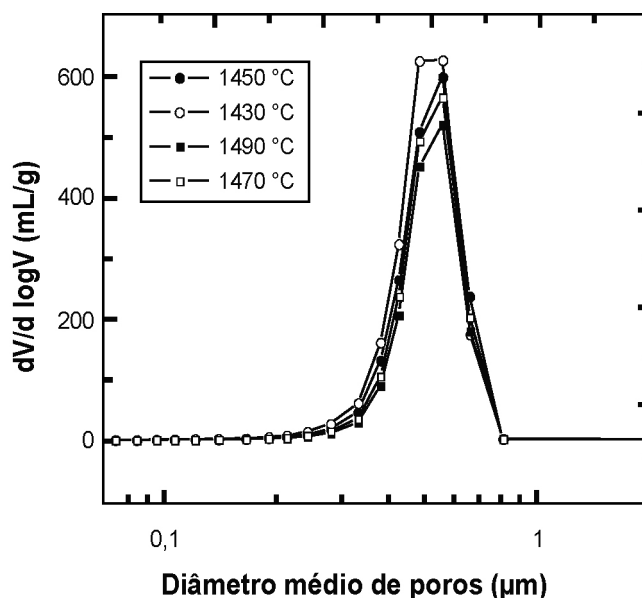


Figura 2: Análise de porosimetria por intrusão de mercúrio dos tubos cerâmicos sinterizados a diferentes temperaturas.

[Figure 2: Analysis of porosimetry by mercury intrusion of the sintered ceramic tubes at several temperatures.]

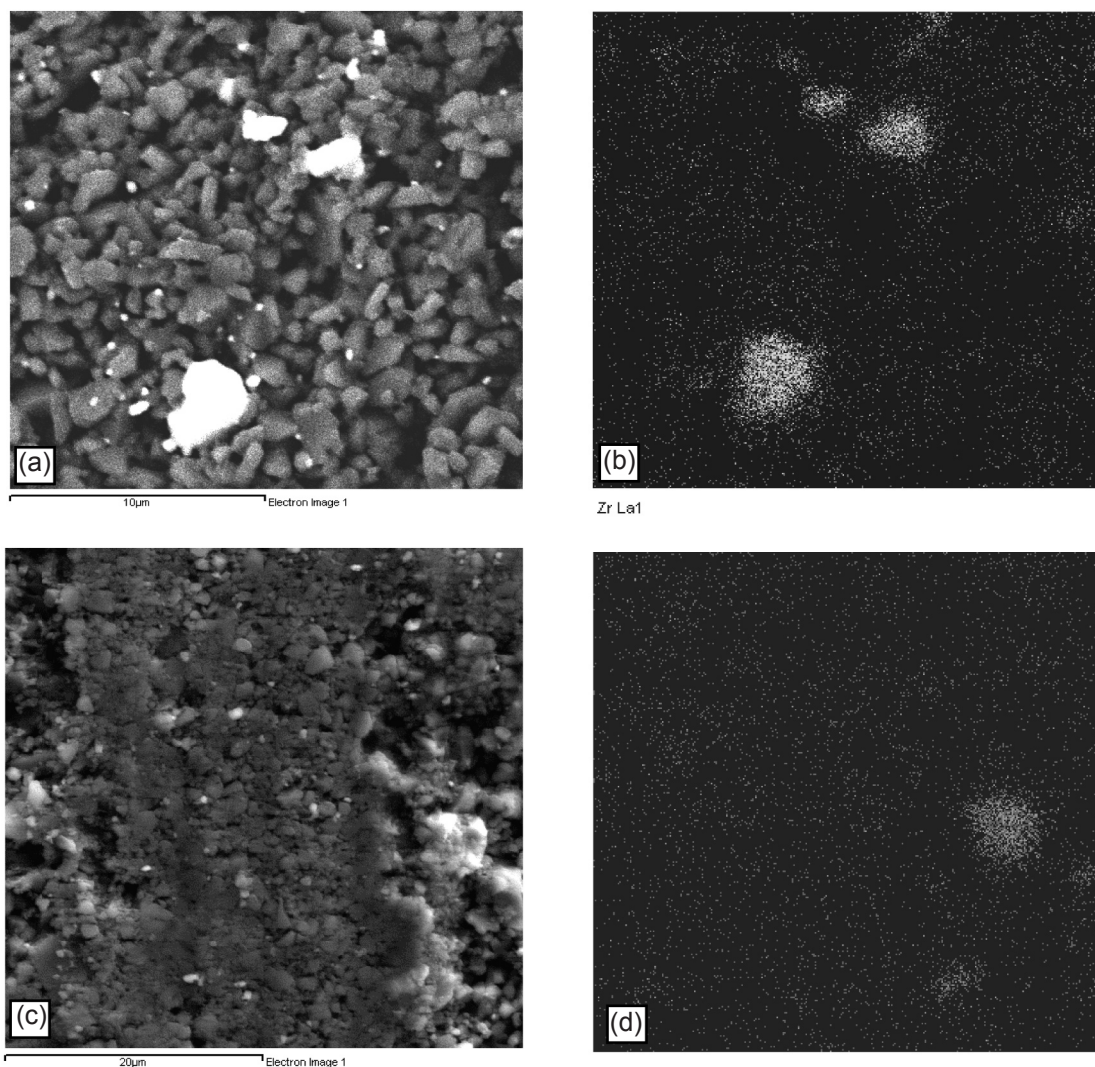


Figura 3: Análise morfológica do material cerâmico tubular impregnado: tubo impregnado uma vez e calcinado a 600 °C (a) e respectivo mapeamento (b); tubo impregnado uma vez e calcinado a 900 °C (c) e respectivo mapeamento (d).

[Figure 3: Morphological analysis of the impregnated tubular ceramic material: tube impregnated once and calcined at 600 °C (a) and its corresponding mapping (b); tube impregnated once and calcined at 900 °C (c) and its corresponding mapping (d).]

da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, para constatar se haveria mudanças na estrutura cerâmica porosa dos tubos durante a sinterização.

A análise de porosimetria sugeriu micro-porosidade para todas as temperaturas de sinterização, como mostra a Fig. 2.

É possível observar também que o tamanho médio de poros no meio microporoso tubular é de aproximadamente 0,5 μm , indicando que o tamanho médio de poros de cada material (tubos) não foi sensível à taxa de variação de temperatura.

Neste trabalho, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usada para estudar a morfologia do material tratado quimicamente e obter o mapeamento de prata e zircônio (para constatar a presença de ambos os metais). As micrografias da Fig. 3 ilustram a análise morfológica (imagem da parte interna cortada e mapeamento respectivo

da imagem) das estruturas micro porosas com impregnação química e calcinadas a 600 °C (para os tubos contendo prata e zircônio) e 900 °C (somente para tubo contendo zircônio).

As Figs. 3a e 3b apresentam a morfologia do material cerâmico microporoso impregnado uma vez e calcinado a 600 e 900 °C, através de imagens ampliadas 5000x e seus respectivos mapeamentos. É possível observar na Fig. 3a, que houve a formação de alguns aglomerados de nanopartículas de zircônia na microestrutura porosa, resultado do processo de impregnação e queima em que pode ter ocorrido o crescimento de grãos de zircônia durante o tratamento térmico ao qual o tubo foi submetido. A Fig. 3b ilustra o mapeamento de zircônio. Os pontos distribuídos por toda a superfície indicam a presença deste elemento e, portanto, de zircônia espalhada de maneira mais uniforme pela microestrutura, além dos aglomerados. A Fig. 3c mostra

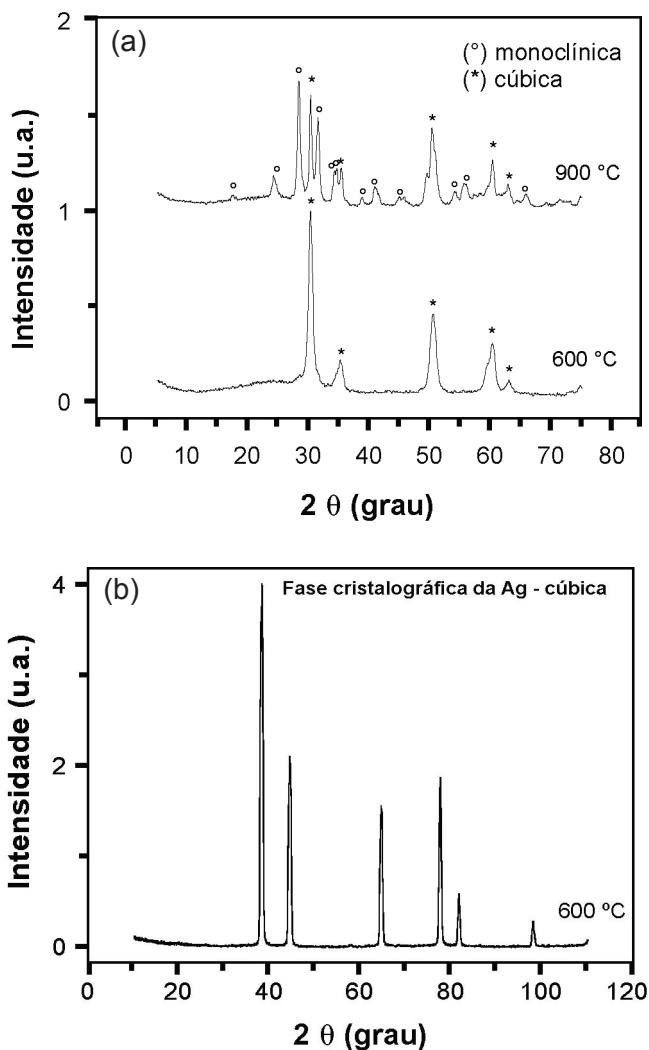


Figura 4: Difratoogramas de raios X de amostras de zircônia provenientes da solução precursora calcinada e tratada termicamente em 600 e 900 °C (a); amostra de prata metálica proveniente da solução precursora calcinada e tratada termicamente a 600 °C (b).

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of zirconia samples from calcined precursor solution and thermally treated at 600 and 900 °C (a); sample of metallic silver from calcined precursor solution and thermally treated at 600 °C (b).]

a micrografia do tubo impregnado uma vez e calcinado a 900 °C e o respectivo mapeamento de zircônio. Observa-se através do mapeamento (Fig. 3d), que nanopartículas de zircônia ficaram distribuídas sobre a superfície do suporte (alumina) mais uniformemente do que no material impregnado e calcinado a 600 °C (Fig. 3b). Isso implica em uma maior área de contato entre a zircônia e a emulsão. Uma maior área de contato (entre partículas de zircônia e a mistura) pode refletir no desempenho do processo de separação.

A Fig. 4a mostra a análise de difração de raios X para o material (solução de citrato de zircônio calcinada e tratada termicamente para a formação do óxido de zircônio) calcinado a 600 e 900 °C.

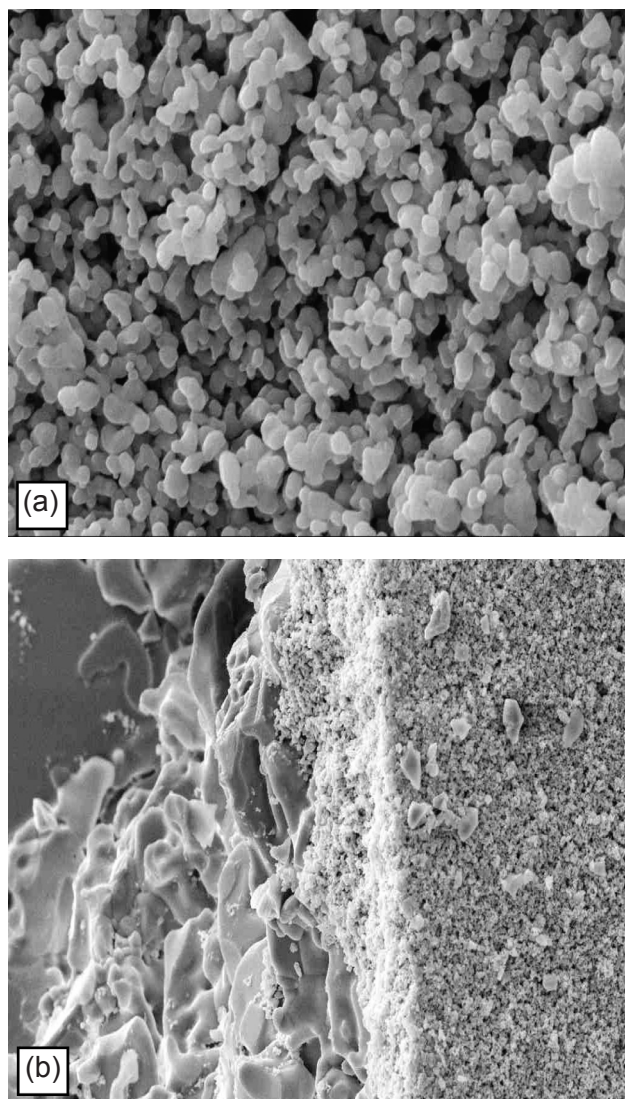


Figura 5: Imagens da morfologia das estruturas cerâmicas, produzida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): membrana comercial de tamanho nominal de poro igual a 1,2 μm (a) e imagem da camada microporosa de interface com a membrana de 1,2 μm (b).

[Figure 5: Scanning electron microscopy images of the ceramic structure morphology produced by commercial membrane of nominal pore size of 1.2 μm (a) and microporous layer of interface image with membrane of 1.2 μm (b).]

Os difratogramas (Fig. 4a) ilustram que os picos estão bem definidos tanto para o material calcinado a 600 °C como para 900 °C, indicando uma boa cristalinidade da zircônia (em ambas as fases encontradas). Observa-se que o material calcinado a 600 °C só obteve uma fase cristalina para a zircônia, a monoclinica, enquanto que o material calcinado a 900 °C tem uma mistura de fases para a zircônia: monoclinica e cúbica. Na Fig. 4b observa-se o difratograma de raios X para o material (solução de citrato de prata calcinada e tratada termicamente para a formação de prata metálica) calcinado a 600 °C. Assim como na Fig. 4a, o difratograma da Fig. 4b

ilustra picos bem definidos para o material calcinado a 600 °C, indicando uma boa cristalinidade da prata. Através da análise de difração de raios X da prata (Fig. 4b), observa-se apenas uma fase cristalina, cúbica.

Na Fig. 5a tem-se a imagem da morfologia da camada porosa da membrana comercial de origem alemã. Esta estrutura cerâmica também possui duas camadas com texturas diferentes, onde uma região mostra poros menores, cuja análise por imagem conduz ao resultado para o tamanho de poros no valor de 1,2 µm (Fig. 5b).

Observa-se nas imagens da Fig. 5 excelente distribuição dos aglomerados de grãos de alumina.

Análise do permeado

A análise da qualidade do permeado em relação à concentração de carbono no processo dinâmico foi avaliada como mostra a Fig. 6. Os valores de TOC são

apresentados em função da pressão transmembrana (2, 3, 4 e 5 bar) em relação aos valores de Reynolds obtidos em cada experimento. Os valores do Reynolds encontrados para os tubos foram em média $Re = 21800$, 16320 e 13000 (Figs. 4a, 4b e 4c, respectivamente).

Conforme mostra a Fig. 6, os maiores valores de TOC foram encontrados com o tubo impregnado uma vez e calcinado a 900 °C, na maior pressão transmembrana de operação (5 bar), para todos os Reynolds. Por outro lado, os menores valores de TOC foram encontrados para o tubo impregnado uma vez e calcinado a 600 °C, para todos os Reynolds.

Com isso, entende-se que a temperatura de calcinação a qual os tubos foram submetidos, teve influência no processo de separação, já que o tubo impregnado e calcinado a 600 °C apresentou maior eficácia por reter maior quantidade de óleo em sua estrutura, mostrando ter um comportamento altamente hidrofóbico em relação aos outros meios filtrantes.

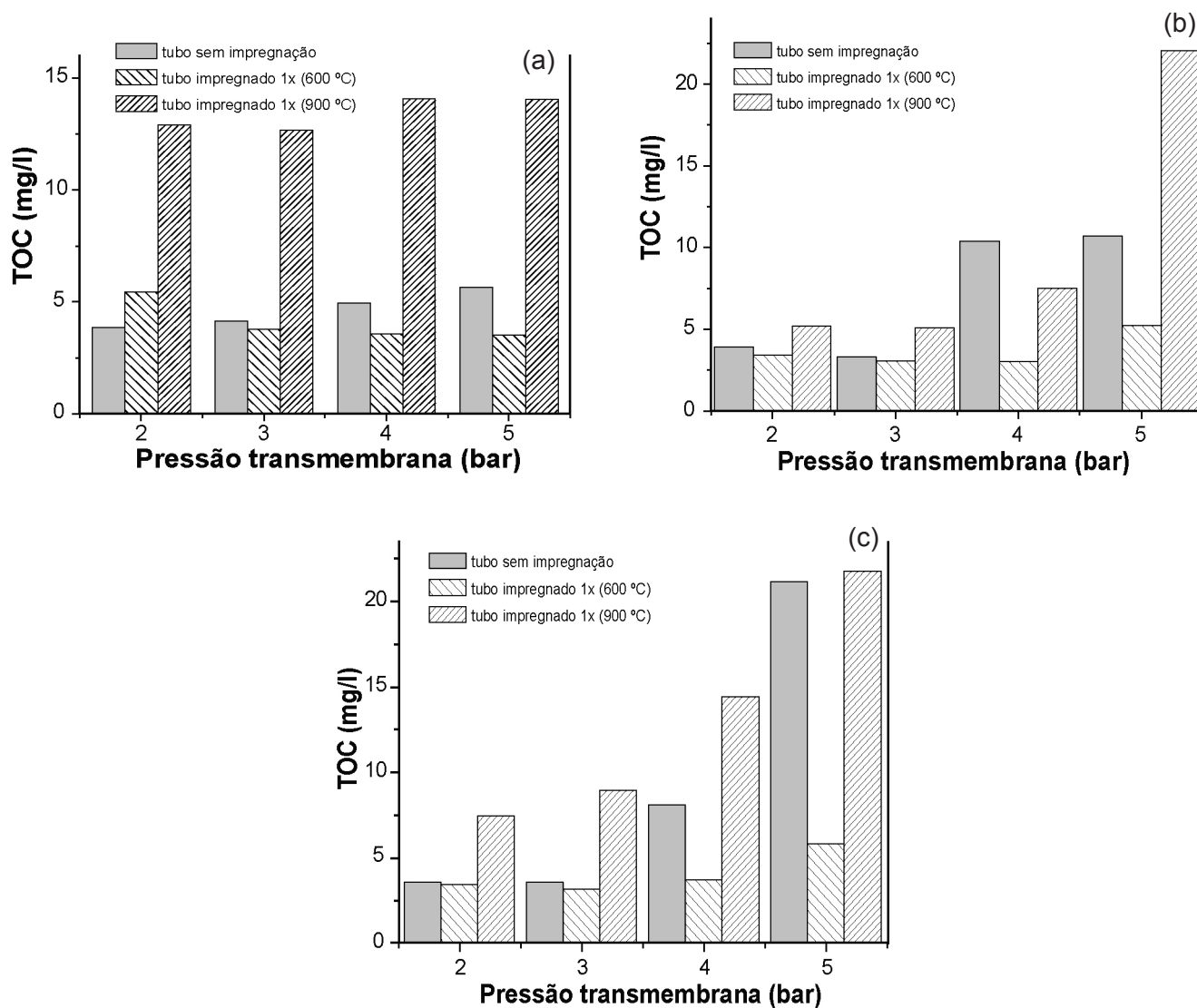


Figura 6: Análise de carbono orgânico total (TOC). Para Reynolds: (a) $Re = 21800$; (b) $Re = 16320$ e (c) $Re = 13000$.
[Figure 6: Analysis of organic carbon content. For Reynolds: (a) $Re = 21800$; (b) $Re = 16320$ and (c) $Re = 13000$.]

Tabela I - Unidades formadoras de colônia por grama (UFC/g) de bactérias do grupo coliforme fecal (*E. coli*) presentes nos permeados correspondentes a 45 min de filtração para o tubo cerâmico de 0,5 µm de tamanho médio de poros, sem a impregnação de prata metálica.

[Table I - Colony-forming units per gram (CFU/g) of bacteria of the fecal coliform group (*E. coli*) in the permeates corresponding to 45 min of filtration for the ceramic tube of 0.5 µm of pore average size, without the impregnation of metallic silver.]

Número de Reynolds	Pressão: 1 bar UFC/g	Pressão: 2 bar UFC/g	Pressão: 3 bar UFC/g	Pressão: 4 bar UFC/g
25000	0	0	0	0
21000	0	0	0	0
18000	0	0	0	0

Contudo, o tubo impregnado e calcinado a 900 °C teve um ótimo desempenho quanto ao processo de microfiltração, pois apresentou altos valores de fluxo transmembrana dentro das condições fluidodinâmicas trabalhadas, conforme é explicado na literatura [7].

Portanto, a mudança na estrutura cristalina da zircônia, conforme mostrado pelo difratograma de raios X, pode melhorar o processo de microfiltração, pois talvez os efeitos de superfície (tensão superficial) ou interações entre líquido e superfície, superem a ação do cisalhamento amenizando ou retardando os efeitos causados pela camada de polarização (obstrução dos poros, queda no fluxo transmembrana). Tal característica é muito importante quando se trata de processos industriais, onde é desejável obter grande quantidade de volume de permeado (mistura filtrada) em menor tempo e a baixas pressões.

No processo de microfiltração tangencial com soro de leite, os tubos microporosos de alumina de 0,5 µm, produzidos pela técnica de colagem com barbotina,

apresentaram 100% de retenção de bactérias (*E. coli*) (Tabela I). Esse fato deve-se a relação entre o tamanho médio dos poros da estrutura cerâmica (0,5 µm) e o tamanho da bactéria (aproximadamente 0,8 µm), ou seja, quando se aplica uma pressão transmembrana, algumas bactérias são forçadas a armazenarem-se nos poros da estrutura cerâmica (pressão elevada de 4×10^5 Pa), enquanto outras células bacterianas permanecem no fluido. Assim, verificou-se a insignificância de impregnar estas estruturas com um material bactericida devido a retenção das bactérias ter ocorrido fisicamente. Portanto, todos os testes foram produzidos com as estruturas cerâmicas de 0,5 µm sem impregnação de prata.

Porém, com aumento do tamanho médio de poros, melhor desempenho do processo de microfiltração quanto à vazão mássica pode ser alcançado, surgindo assim a necessidade de impregnação das estruturas micro porosas com prata para que a retenção das bactérias possa continuar sendo significativa, ou seja; com maiores tamanhos de poro a passagem das bactérias para o permeado seria facilitada, havendo a necessidade de impregnação de um material bactericida nos poros para que as mesmas sejam eliminadas. Cabe ressaltar que neste caso, as bactérias não ficam somente retidas nos poros da estrutura cerâmica, mas também passam a ser eliminadas pela ação bactericida da prata.

As membranas comerciais de 0,8 e 1,2 µm foram selecionadas para se verificar o desempenho de eliminação das bactérias por ação da prata. Na Tabela II observa-se a presença de unidades formadoras de colônias (UFC) na membrana (0,8 µm) impregnada com prata, em regime de escoamento turbulento de $Re \approx 32000$, nas menores pressões transmembrana, seguida de redução de microrganismos a 3 e 4 bar. Em menor regime de escoamento turbulento ($Re \approx 22000$) observa-se maior contagem de UFC/g à 2 bar, seguida de redução nas demais pressões transmembrana. Esse comportamento indica a influência da prata, pois mesmo em pressões mais elevadas, o valor de UFC/g não ultrapassou àquele apresentado a 2 bar.

Na tabela III nota-se a saturação de UFC/g em todos os regimes de escoamento de transição da estrutura

Tabela II - Unidades formadoras de colônia por grama (UFC/g) de bactérias do grupo coliforme fecal (*E. coli*) presentes nos permeados correspondentes a 45 min de filtração para a membrana comercial de 0,8 µm de tamanho médio de poros.

[Table II - Colony-forming units per gram (CFU/g) of bacteria of the fecal coliform group (*E. coli*) existing in the permeates corresponding to 45 min of filtration for the commercial membrane of 0.8 µm of pore average size]

Número de Reynolds	Pressão: 1 bar UFC/g	Pressão: 2 bar UFC/g	Pressão: 3 bar UFC/g	Pressão: 4 bar UFC/g	Estrutura cerâmica
32000	0	0	0	0	Sem impregnação
32000	5,65	7,03	0	0	1ª. impregnação
28000	0	0	0	0	1ª. impregnação
22000	1,31	29,23	10,61	1,88	1ª. impregnação

Tabela III - Unidades formadoras de colônia por grama (UFC/g) de bactérias do grupo coliforme fecal (*E. coli*) presentes nos permeados correspondentes a 30 min de filtração para a membrana comercial de 1,2 μm de tamanho médio de poros.

[Table III - Colony-forming units per gram (CFU/g) of bacteria of the fecal coliform group (*E. coli*) existing in the permeates corresponding to 30 min of filtration for the commercial membrane of 1.2 μm of pore average size.]

Número de Reynolds	Pressão: 1 bar UFC/g	Pressão: 2 bar UFC/g	Pressão: 3 bar UFC/g	Estrutura cerâmica
4200	saturou	saturou	3,84	Sem impregnação
4200	0	0	0	1ª. impregnação
4200	saturou	saturou	0,22	2ª. impregnação
3500	9,36	saturou	saturou	Sem impregnação
3500	0	0	0	1ª. impregnação
3500	0,17	0,87	3,30	2ª. impregnação
2800	saturou	saturou	saturou	Sem impregnação
2800	0	0	0	1ª. impregnação
2800	0	0	0	2ª. impregnação

microporosa (1,2 μm), sem impregnação de prata e também em regime de escoamento de $Re \approx 4200$, na membrana impregnada duas vezes. Houve redução de UFC/g apenas na membrana impregnada duas vezes. É possível identificar na Tabela III ausência de UFC/g na membrana comercial de 1,2 μm impregnada uma vez, independente do número de Reynolds e pressão transmembrana, indicando um resultado satisfatório quanto à retenção de microrganismos. E na condição de regime de escoamento de transição ($Re \sim 800$), nota-se a influência da segunda impregnação, pois houve 100% de retenção e/ou eliminação das unidades formadoras de colônia, provavelmente devido à ação da prata. Isto permite dizer que em menor regime de escoamento de transição (número de Reynolds aproximadamente 2800) é que se consegue observar o efeito do material bactericida nas bactérias durante o processo de microfiltração.

CONCLUSÕES

A adaptação do método de Pechini para obtenção de precursores (citrato de zircônio e citrato de prata), e subsequente impregnação em tubos micro porosos e em membranas tubulares, mostram-se viáveis para o processo de microfiltração tangencial, visando a desemulsificação de emulsões óleo vegetal/água e a retenção e/ou eliminação de microrganismos.

A impregnação de prata metálica nas membranas comerciais (0,8 e 1,2 μm) mostrou-se imprescindível, pois mesmo a estrutura

micro porosa de 0,8 μm que possui tamanho de poro próximo ao da bactéria (*Escherichia coli*), apresentou eficiência na retenção de microrganismos até sob altas pressões transmembrana, somente quando impregnada com material bactericida. Este comportamento também foi verificado na membrana comercial de 1,2 μm , mesmo esta estrutura possuindo tamanho de poro muito maior que o tamanho da bactéria.

Quanto ao processo de desemulsificação, é possível dizer que a impregnação aplicada aos tubos cerâmicos foi convincente, pois os resultados obtidos através da análise de TOC demonstraram que o meio filtrante foi eficaz por reter de forma significativa o óleo presente na emulsão (cerca de 99%). O tratamento térmico aplicado aos tubos apresentou influência tanto no processo de microfiltração como na desemulsificação, devido aos altos valores de fluxo transmembrana alcançados (tubo tratado a 900 °C) e melhora na separação da mistura (tubo tratado a 600 °C) em relação ao meio filtrante não impregnado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro das agências de fomento FAPESP, CAPES e CNPq. Especial agradecimento é enviado ao Dr. L. F. Porto (diretor da Cetebra Ltda., S. Carlos, SP), pelo fornecimento dos tubos microporosos. Ao Dr. C. A. Fortulan (Departamento de Engenharia Mecânica, USP, S. Carlos, SP) pelo desenvolvimento de novas membranas. Ao Dr. L. A. Daniel (Departamento de Hidráulica e Saneamento, USP, S. Carlos, SP) por permitir o uso do Laboratório de Hidráulica e Saneamento para análises de TOC e análise microbiológica via plaqueamento.

REFERÊNCIAS

- [1] N. L. V. Carreño, E. R. Leite, L. P. S. Santos, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, A. A. Barison, A. G. Ferreira, A. Valentini, L. F. D. Probst, *Química Nova* **25** (2002) 935.
 - [2] J. García-Otero, M. Porto, J. Rivas, A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 167.
 - [3] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4676.
 - [4] M. Lee, T. S. Kim, Y. S. Choi, *J. Non-Cryst. Solids* **211** (1997) 143.
 - [5] A. Valentini, N. L. V. Carreño, E. R. Leite, L. F. D. Probst, P. N. Lisboa-Filho, W. H. Schreiner, E. Longo, *Appl. Catal.* **255** (2003) 211.
 - [6] R. N. Haneda, R. Ikegami, C. A. Fortulan, B. M. Purquerio, E. Longo, S. R. Fontes, *Desalination* **200**, 1-3 (2006) 313.
 - [7] R. Del Colle, E. Longo, S. R. Fontes, *J. Memb. Sci.* **289**, 1-2 (2007) 58.
 - [8] S. Ripperger, J. Altmann, *Separation and Purification Technology* **26**, (2002) 19.
 - [9] C. H. Chang, R. Gopalan, Y. S. Lin, *J. Memb. Sci.* **91** (1994) 27.
- (Rec. 18/07/2007, Ac. 17/08/2007)