



USO DE SURFACTANTES NA REDUÇÃO DE INCRUSTAÇÕES EM MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO

Marcos Vinicius Giro Maitam

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico de Araujo Kronemberger
João Victor Nicolini

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

USO DE SURFACTANTES NA REDUÇÃO DE INCRUSTAÇÕES EM
MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO

Marcos Vinicius Giro Maitam

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Dr. João Victor Nicolini, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Prof^a. Aurora Pérez Gramatges, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2019

Maitam, Marcos Vinicius Giro

Uso de surfactantes na redução de incrustações em membranas de microfiltração/ Marcos Vinicius Giro Maitam. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XIV, 102 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Frederico de Araujo Kronemberger

João Victor Nicolini

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 94-102.

1. Microfiltração. 2. Incrustações. 3. Surfactantes. I. Kronemberger, Frederico de Araujo *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. Aos meus pais por todo apoio, ânimo e amor.

Ao Daniel pela paciência, e pela força nos momentos mais difíceis.

Aos meus orientadores Frederico Kronemberger e João Victor pela dedicação, profissionalismo, paciência e generosidade.

Aos professores Amaro Barreto e Aurora Gramatges por aceitarem o convite para fazer parte da banca.

Aos laboratórios de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) e Processos de separação por membranas (PAM) pelo suporte na realização das análises.

Aos amigos Nathália, Carol, Marina, Naiara, Augusto e Luíza por compartilharem comigo ótimos momentos.

Aos amigos do PAM, em especial Omayra, Cátia, Karla, Bruno Valim, Bruno Alves, Mariana, Sara, Amanda, Aline, Gisele, Thaís, Beth e Bob.

À CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

USO DE SURFACTANTES NA REDUÇÃO DE INCRUSTAÇÕES EM MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO

Marcos Vinicius Giro Maitam

Fevereiro/2019

Orientadores: Frederico de Araujo Kronemberger

João Victor Nicolini

Programa: Engenharia Química

As incrustações em processos de separação por membranas são caracterizadas pelo acúmulo de particulados em sua superfície e no interior de seus poros. O principal objetivo deste estudo foi o de empregar surfactantes comerciais (CTAB, SDS e Tween 80) e um biosurfactante (Ramnolipídeo) para o recobrimento da superfície de uma membrana comercial de microfiltração para melhorar seu desempenho. As membranas com e sem recobrimento foram caracterizadas quanto às suas propriedades superficiais, pelas técnicas de FT-IR, potencial zeta e ângulo de contato. Foram realizados experimentos de propensão ao *fouling* utilizando suspensões da levedura *Saccharomyces cerevisiae* como modelo de agente incrustante, em diferentes condições operacionais. Os resultados de ângulo de contato e potencial zeta comprovaram a adsorção dos surfactantes na membrana, dada a mudanças na hidrofiliicidade e carga superficial. Em todas as condições de pressão e vazão volumétrica avaliadas, o desempenho do fluxo de permeado foi melhorado para as membranas recobertas em comparação à membrana sem recobrimento. Os testes de longa duração por um período de 72 horas indicaram maior estabilidade do ramnolipídeo adsorvido na superfície da membrana, sendo eficaz na redução da formação de incrustações.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

USE OF SURFACTANTS IN MICROFILTRATION MEMBRANES FOR FOULING REDUCTION

Marcos Vinicius Giro Maitam

February/2019

Advisors: Frederico de Araujo Kronemberger

João Victor Nicolini

Department: Chemical Engineering

Fouling in membrane separation process is defined by the accumulation of particulates on membrane surface and in its pores. The main goal of this work is to use commercial surfactants (CTAB, SDS and Tween 80) and a biosurfactant (Rhamnolipid) to coat the surface of a commercial microfiltration membrane in order to improve its performance. All membranes, coated and uncoated, were characterized by their surface properties. FT-IR, zeta potential and contact angle evaluations were carried out. Microfiltration tests using *Saccharomyces cerevisiae* yeast suspension as fouling agent model at different operational conditions were performed. The contact angle and zeta potential results indicated the adsorption of surfactants on the membranes surface due to changes in membrane's hydrophilicity and superficial charges. In every pressure and flow conditions set, the permeate flux values were increased for all coated membranes in comparison to the uncoated membrane. The long term experiments showed a high stability of the rhamnolipid adsorption on the membrane surface, proving its effectiveness in fouling reduction.

Sumário

Capítulo 1 Introdução	1
1.1. Objetivos do trabalho	3
Capítulo 2 : Revisão bibliográfica	5
2.1. Processo de separação por membranas	5
2.2. Microfiltração	6
2.3. Incrustações em membranas	9
2.4. Características superficiais das membranas.....	13
2.5. Surfactantes.....	16
2.5.1. Adsorção de surfactantes	19
2.6. Biossurfactantes	23
Capítulo 3 : Metodologia Experimental	28
3.1. Materiais	28
3.1.1. Membrana.....	28
3.1.2. Reagentes.....	28
3.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	31
3.3. Propriedades eletrocinéticas da membrana.....	31
3.3.1. Avaliação da adsorção pelo potencial zeta	33
3.4. Hidrofilicidade	34
3.5. Microfiltração da suspensão de leveduras	35
3.5.1. Sistema de microfiltração em escala de bancada.....	35
3.5.2. Compactação da membrana.....	36
3.5.3. Recobrimento da membrana com surfactante	37
3.5.4. MF da suspensão de leveduras e limpeza da membrana	37
3.6. Testes de estabilidade do recobrimento	38
3.7. Estimação de parâmetros	39
Capítulo 4 : Resultados e Discussões	40
4.1. Caracterização da membrana de microfiltração.....	40
4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).....	40
4.1.2. Hidrofilicidade.....	41
4.1.3. Potencial zeta.....	42

4.2. Caracterização da adsorção de surfactantes na superfície da membrana de MF .	43
4.2.1. Ângulo de contato.....	43
4.2.2. Potencial zeta.....	47
4.2.3. Densidade de adsorção	52
4.3. Microfiltração de suspensões de leveduras.....	57
4.4. Testes de estabilidade do recobrimento	84
Capítulo 5 : Conclusões.....	91
Capítulo 6 : Referências Bibliográficas.....	94

Lista de Figuras

Figura 1.1: Exemplos de processos de separação convencional e por membranas, com suas respectivas faixas de tamanho de partícula retidas e exemplos de aplicação na separação de algumas substâncias (Fonte: Autor).....	1
Figura 2.1: Desenho esquemático de um clássico processo de separação por membranas (Fonte: Autor).....	5
Figura 2.2: Processos de separação por membranas em relação ao tamanho do poro da membrana (Fonte: Autor).....	7
Figura 2.3: Monômero do polímero (Fonte: Autor).....	8
Figura 2.4: a) Filtração em configuração dead-end; b) Filtração em configuração cross-flow (Fonte: Autor).....	9
Figura 2.6: Desenho esquemático de uma gota sobre a superfície de uma membrana e o sentido e direção das tensões superficiais para formação do ângulo de contato (Fonte: Autor).....	14
Figura 2.7: Modelo de Stern para dupla camada (Fonte: Autor).....	15
Figura 2.8: a) Representação de uma molécula de surfactante; b) Desenho esquemático de uma estrutura micelar (Fonte: Autor).....	17
Figura 2.9: Interação entre o surfactante e superfície hidrofóbica (Fonte: Autor).....	20
Figura 2.10: a) Interação forte entre surfactante e uma superfície hidrofílica; b) Interação fraca entre o surfactante e uma superfície hidrofílica (Fonte: Autor).....	21
Figura 2.11: Desenvolvimento inicial e estabelecimento do biofilme relacionado a quantidade de ramnolipídeo disponível no meio (Fonte: Autor).....	25
Figura 3.1: Desenho esquemático do equipamento para de medir potencial zeta (Fonte: Autor).....	31
Figura 3.2: Esquema representativo do equipamento goniômetro empregado nas medidas de ângulo de contato das membranas antes e após o recobrimento com surfactantes e biossurfactante (Fonte: Autor).....	35
Figura 3.3: Unidade de microfiltração em escala de bancada empregada para os testes de permeabilidade hidráulica, propensão ao fouling e rejeição de leveduras (Fonte: Autor).....	36
Figura 4.1: Resultados de FT-IR para a membrana comercial de Nylon.....	40
Figura 4.2: Imagem do ângulo de contato da água ultrapura sobre a membrana de microfiltração.....	41

Figura 4.3: Potencial zeta da membrana comercial de poliamida.	42
Figura 4.4: Imagens de medida de ângulo de contato realizado em membrana: a) sem recobrimento com surfactante; b) recoberta por CTAB; c) SDS; d) Ramnolípídeo; e) Tween 80.	44
Figura 4.5: Orientação do Tween 80, CTAB, SDS e biossurfactante na superfície da membrana após a adsorção dos mesmos. No teste de adsorção foi empregada uma solução duas vezes a CMC.	45
Figura 4.6: Modelo de hidrofilição da membrana a partir da orientação das moléculas de surfactante.	46
Figura 4.7: Modelo de hidrofobização da membrana a partir da orientação das moléculas de surfactante.	47
Figura 4.8: Resultado do potencial zeta para a membrana de poliamida virgem e adsorvida com Tween 80, ramnolípídeo, CTAB e SDS. No teste a membrana foi mantida em contato com a solução na concentração de 0,5 vezes a CMC.	48
Figura 4.9: Ilustração do mecanismo de adsorção do Tween 80 em função do ponto isoelétrico (p.i.) da membrana de poliamida.	49
Figura 4.10: Ilustração do mecanismo de adsorção do CTAB em função do ponto isoelétrico (p.i.) da membrana de poliamida.	50
Figura 4.11: Ilustração do mecanismo de adsorção do SDS em função do ponto isoelétrico (p.i.) da membrana de poliamida.	51
Figura 4.12: Ilustração do mecanismo de adsorção do ramnolípídeo em função do ponto isoelétrico (p.i.) da membrana de poliamida.	51
Figura 4.13: Potencial zeta da suspensão de leveduras.	52
Figura 4.14: a) Densidade de adsorção de SDS na superfície da membrana; b) Desenho esquemático da interação entre o surfactante e a membrana.	53
Figura 4.15: a) Densidade de adsorção de ramnolípídeo na superfície da membrana; b) Desenho esquemático da interação entre o surfactante e a membrana.	54
Figura 4.16: a) Densidade de adsorção de CTAB na superfície da membrana; b) Desenho esquemático da interação entre o surfactante e a membrana.	56
Figura 4.17: a) Densidade de adsorção de Tween 80 na superfície da membrana; b) Desenho esquemático da interação entre o surfactante e a membrana.	57
Figura 4.18: Fluxo de permeado dos processos de microfiltração de leveduras em diferentes condições operacionais de pressão e vazão volumétrica.	58

Figura 4.19: Fluxo de permeado das membranas de microfiltração recobertas como os surfactantes e ramnolípídeo nas condições operacionais de pressão= 3 bar e vazão=30 L/h.....	59
Figura 4.20: Fluxo de permeado das membranas de microfiltração recobertas como os surfactantes e ramnolípídeo nas condições operacionais de pressão= 3 bar e vazão=120 L/h.....	60
Figura 4.21: Fluxo de permeado das membranas de microfiltração recobertas como os surfactantes e ramnolípídeo nas condições operacionais de pressão= 1 bar e vazão=30 L/h.....	61
Figura 4.22: Fluxo de permeado das membranas de microfiltração recobertas como os surfactantes e ramnolípídeo nas condições operacionais de pressão= 1 bar e vazão=120 L/h.....	62
Figura 4.23: Estimação do parâmetro n do modelo de Hermia para os processos com membrana sem recobrimento, a) p= 3 bar e v= 120L/h; b) p=1 bar e v= 30L/h; c) p= 1 bar e v= 120 L/h; d) p=3 bar e v= 30 L/h	65
Figura 4.24: Estimação do parâmetro n do modelo de Hermia para membranas recobertas com surfactantes, no processo empregando condição operacional de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 120 L/h, a) SDS; b) ramnolípídeo; c) CTAB; d) Tween 80.	66
Figura 4.25: Modelos de Hermia para o processo sem recobrimento da membrana e condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, a) complete blocking, b) standard blocking, c) intermediate blocking, d) cake filtration.	69
Figura 4.26: Modelos de Hermia para o processo sem recobrimento da membrana e condição operacional de pressão = 1 bar e vazão= 30 L/h, a) complete blocking, b) standard blocking, c) intermediate blocking, d) cake filtration.	70
Figura 4.27: Modelos de Hermia para o processo sem recobrimento da membrana e condição operacional de pressão =1 bar e vazão= 120 L/h, a) complete blocking, b) standard blocking, c) intermediate blocking, d) cake filtration.	71
Figura 4.28: Modelos de Hermia para o processo sem recobrimento da membrana e condição operacional de pressão = 3 bar e vazão= 30 L/h, a) complete blocking, b) standard blocking, c) intermediate blocking, d) cake filtration.	72
Figura 4.29: Ajustes lineares dos modelos de a) intermediate blocking, e b) cake filtration para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 30 L/h, utilizando membrana recoberta com ramnolípídeo.	75

Figura 4.30: Ajustes lineares dos modelos de a) intermediate blocking, e b) cake filtration para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com SDS.	76
Figura 4.31: Ajustes lineares dos modelos de a) intermediate blocking, e b) cake filtration para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com CTAB.	77
Figura 4.32: Ajustes lineares dos modelos de a) intermediate blocking, e b) cake filtration para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com Tween 80.	78
Figura 4.33: Ajustes lineares dos modelos de a) intermediate blocking, e b) cake filtration para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com ramnolípídeo.	80
Figura 4.34: Ajustes lineares dos modelos de a) intermediate blocking, e b) cake filtration para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com SDS.	81
Figura 4.35: Ajustes lineares dos modelos de a) intermediate blocking, e b) cake filtration para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120L/h, membrana recoberta com CTAB.	82
Figura 4.36: Ajustes lineares dos modelos de a) intermediate blocking, e b) cake filtration para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120L/h, utilizando membrana recoberta com Tween 80.	83
Figura 4.37: Comparação entre os testes de MF em membranas recobertas com o surfactante SDS sem a circulação de água ultrapura pelo sistema e após o teste de estabilidade, para a condição operacional de p= 3 bar e v= 30 L/h.	85
Figura 4.38: Comparação entre os testes de MF em membranas recobertas com o surfactante CTAB sem a circulação de água ultrapura pelo sistema e após o teste de estabilidade, para a condição operacional de p= 3 bar e v= 30 L/h.	86
Figura 4.39: Variação da condutividade da água ultrapura para a lavagem da membrana durante o experimento de estabilidade do recobrimento com membrana recoberta por SDS.	87
Figura 4.40: Variação da condutividade da água ultrapura para a lavagem da membrana durante o experimento de estabilidade do recobrimento com membrana recoberta por CTAB.	87

Figura 4.41: Comparação entre os testes de MF em membranas recobertas com o surfactante Tween 80 sem a circulação de água ultrapura pelo sistema e após o teste de estabilidade, para a condição operacional de $p= 3$ bar e $v= 30$ L/h.....	88
Figura 4.42: Comparação entre os testes de MF em membranas recobertas com o surfactante ramnolípídeo sem a circulação de água ultrapura pelo sistema e após o teste de estabilidade, para a condição operacional de $p= 3$ bar e $v= 30$ L/h.....	89
Figura 4.43: Fotografias de membranas incrustadas a) sem o recobrimento com surfactante; b) recoberta com ramnolípídeo.	90

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Aplicação de biossurfactantes em trabalhos da literatura.	26
Tabela 3.1: Características da membrane utilizada no processo.	28
Tabela 3.2: Reagentes utilizados para a realização dos experimentos.	29
Tabela 3.3: Surfactantes utilizados durante os experimentos.	30
Tabela 3.4: Soluções utilizadas no experimentos de medida de potencial zeta.	33
Tabela 3.5: Condições experimentais para os testes de microfiltração.	37
Tabela 4.1: Ângulos de contato para as membranas sem e recobertas com diferentes tipos de surfactante.	44
Tabela 4.2: Fluxos finais do processo de microfiltração em todas as condições operacionais aplicadas.	62
Tabela 4.3: Parâmetros n do modelo de Hermia para as condições operacionais dos processos sem recobrimento da membrana pelo surfactante.	67
Tabela 4.4: Parâmetros n do modelo de Hermia para os processos que utilizaram membranas recobertas com surfactante para uma condição operacional fixa.	67
Tabela 4.5: Valores dos parâmetros K, J_0 e o ajuste linear para os modelos complete blocking e standard blocking.	73
Tabela 4.6: Valores dos parâmetros K, J_0 e o ajuste linear para os modelos intermediate blocking e cake filtration.	73
Tabela 4.7: Valores dos parâmetros K, J_0 e o ajuste linear para os modelos intermediate blocking e cake filtration para os processos com recobrimento de surfactante.	79
Tabela 4.8: Valores dos parâmetros K, J_0 e o ajuste linear para os modelos intermediate blocking e cake filtration para os processos com recobrimento de surfactante.	84
Tabela 4.9: Parâmetros do modelo de Hermia para os testes de MF da suspensão de leveduras e do teste de estabilidade do recobrimento nas condições operacionais de pressão e vazão igual a 3 bar e 30 L/h.	89

Capítulo 1 : Introdução

Os processos convencionais de separação, como destilação, extração e tanques de decantação, entre outros, em sua grande maioria apresentam dispendiosos gastos com energia, grande impacto ambiental, uso excessivo de reagentes químicos, grande área para a instalação de equipamentos e, muitas vezes, apresentam baixas eficiências. Em contrapartida, os processos de separação por membranas tem se mostrado atrativos, apresentando algumas vantagens em relação a estes processos convencionais, como alta eficiência energética, operação mais simplificada e produtos de alta qualidade. Além disso, podem ser operados a temperatura ambiente, o que evita, por exemplo, problemas de degradação do produto (STRATHMANN *et al.*, 2012).

Os processos de separação por membranas que possuem como força motriz para a separação dos componentes a diferença de pressão são classificados de acordo com seu tamanho médio de poros, podendo ser divididos em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Na Figura 1.1 são apresentados os principais processos, a faixa de diâmetros médio de poros e algumas aplicações industriais.

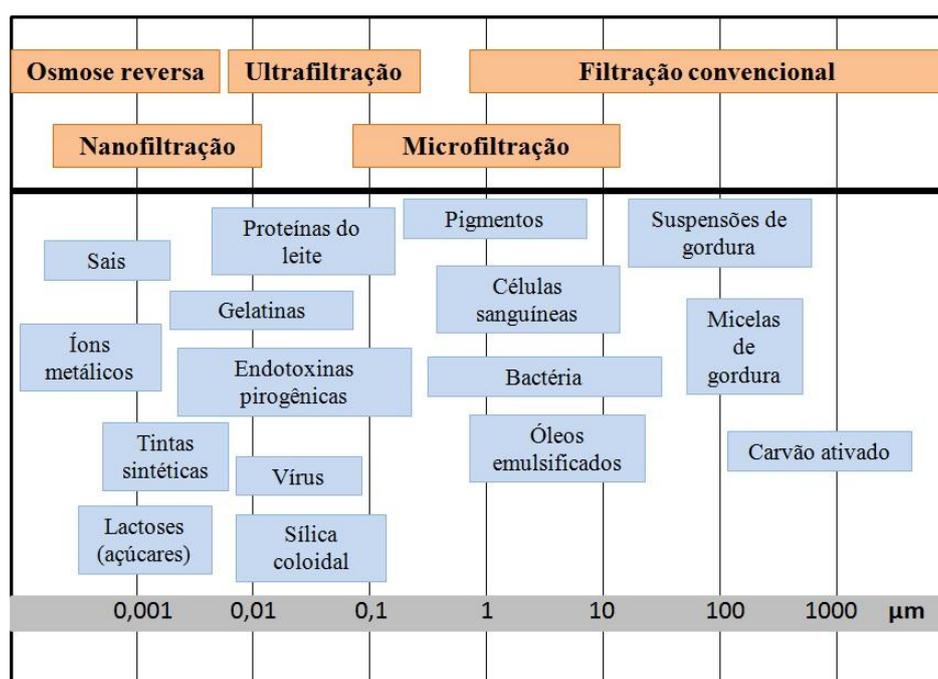


Figura 1.1: Exemplos de processos de separação convencional e por membranas, com suas respectivas faixas de tamanho de partícula retidas e exemplos de aplicação na separação de algumas substâncias (Fonte: Autor).

A indústria de produção de membranas comercializa o equivalente a bilhões de dólares por ano, e tem um crescimento anual superior a 10% (STRATHMANN et al., 2012).

A microfiltração é um processo de separação por membranas, caracterizado por utilizar baixas pressões de operação. Dentre as principais membranas aplicadas encontram-se aquelas produzidas a partir de polímeros como a poliamida, a polisulfona e a poliétersulfona, apresentando diâmetro de poro que varia de 10 a 0,05 micrometros (μm). Sua aplicação é vasta e inclui a esterilização em processos na indústria farmacêutica para a remoção de bactérias de soluções e remoção de células de leveduras provenientes da fermentação de vinhos e cervejas para sua clarificação. Na indústria eletrônicos, as membranas são utilizadas para a fabricação de água ultra pura com a finalidade de evitar a deposição de partículas nas tubulações, além de serem utilizadas para o tratamento de água (BAKER, 2004).

Uma das alternativas mais promissoras para evitar a formação de incrustantes em membranas poliméricas são as tecnologias relacionadas à modificação da superfície das membranas visando reduzir sua hidrofobicidade. A hidrofobicidade é uma das principais causas relacionada à formação do *fouling*. (MANSOURI et al.,2010).

Algumas técnicas podem ser utilizadas na modificação superficial de membranas. As principais são: (1) o recobrimento de materiais funcionais hidrofílicos na superfície da membrana; (2) a misturas de diferentes polímeros na fabricação de membranas com melhores propriedades anti-*fouling*; (3) a alteração da superfície da membrana utilizando grupos funcionais como, por exemplo, grupos hidroxila, carboxila, amina e sulfona, em reações de hidrólise, substituição, adição e oxidação. Essa metodologia pode ser aplicada tanto em membranas fabricadas ou na solução polimérica antes de sua formação; (4) técnicas utilizando plasma para melhorar a hidrofilicidade da membrana e; (5) a polimerização por enxertia, que geram radicais livres e iônicos, sítios ativos para vários grupos funcionais na superfície da membrana e são realizados por iniciação e copolimerização dos monômeros (AYYAVOO et al.,2016).

Neste contexto, surfactantes podem ser utilizados nesta modificação superficial pretendida. Surfactantes são substâncias anfifílicas que apresentam em suas moléculas estruturas tanto polares como apolares que conferem características versáteis como espumantes, emulsificantes e detergente. Devido a sua estrutura anfifílica criam uma orientação preferencial e atuam na interface entre duas regiões, diminuindo a tensão

interfacial (MYERS, 1999). Moléculas de surfactante presentes na fase *bulk* podem ser transferidas para uma interface sólida por meio de um processo de adsorção, que dependendo de sua orientação pode afetar a superfície e torná-la mais hidrofílica/hidrofóbica, modificando suas características (PARIA e KHILAR, 2004).

A aplicação de biossurfactantes também é uma alternativa para controle da formação de incrustações. Eles também são moléculas anfifílicas, porém resultam do metabolismo de diferentes tipos de microrganismos, como bactérias e fungos (NICKZAD e DÉZIEL, 2013). Esses biossurfactantes são divididos em cinco diferentes categorias que incluem os glicolipídios, fosfolipídios e ácidos graxos, lipopeptídios e lipoproteínas, biossurfactantes poliméricos (RANDHAWA e RAHMAN, 2014).

Com relação aos surfactantes sinteticamente produzidos, os biossurfactantes apresentam a vantagem de serem biodegradáveis e possuem baixa toxicidade. Além disso, podem inibir a adesão de bactérias em superfícies, interferir no crescimento de incrustações do tipo biofilme que já estão formados, e destruir alguns tipos de células. (MARCHANT e BANAT, 2012). Um dos grandes desafios para a produção e aplicação de biossurfactantes está em aperfeiçoar sua produção em menor custo. Atualmente, há uma busca por uma tecnologia viável economicamente e que apresente resultados satisfatórios capaz de purificar os biossurfactantes que são produzidos a partir de microrganismos. Os processos de separação *downstream* representam entre 70-80% do custo total de produção (RANDHAWA e RAHMAN, 2014).

1.1. Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho é o de investigar o uso de surfactantes, incluindo um biossurfactante, para a modificação de membranas de microfiltração a fim de reduzir a ocorrência de incrustações, em testes com suspensões modelo de *Saccharomyces cerevisiae*.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Caracterizar a superfície das membranas em termos de potencial zeta e ângulo de contato, antes e após o processo de recobrimento com diferentes tipos de surfactantes, incluindo o ramnolipídeo como biossurfactante;
- Analisar os resultados e definir o tipo de interação membrana-surfactante;

- Realizar testes de propensão ao *fouling* utilizando membranas de microfiltração sem a adsorção prévia de surfactante, assim como as que foram recobertas com diferentes tipos de surfactantes.
- Avaliar a propensão ao *fouling* de membranas de microfiltração sem a adsorção prévia de surfactante, e sua relação com as condições experimentais;
- Analisar a eficácia da camada superficial formada por surfactantes na redução da formação de incrustações;
- Utilizar um modelo matemático para avaliar os resultados comparativamente e para definir o tipo/mecanismo de incrustação.

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos. Além do presente capítulo, com uma introdução ao assunto e objetivos, geral e específicos, o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o assunto, mostrando o estado da arte sobre membranas de microfiltração, incrustações em membranas, características superficiais de membranas, surfactantes, adsorção de surfactantes em superfícies sólidas e biossurfactantes. A metodologia empregada é descrita no capítulo 3, enquanto que os principais resultados obtidos são apresentados no capítulo 4. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, e o capítulo 6 as referências bibliográficas empregadas para embasar os assuntos abordados.

Capítulo 2 : Revisão bibliográfica

2.1. Processo de separação por membranas

Membranas são consideradas barreiras físicas que limitam o transporte de algumas espécies químicas presentes em uma solução. A alimentação do processo é dividida em duas correntes principais: a de concentrado, rica em particulados que são retidos pela membrana, e a do permeado, praticamente livre desses particulados. Dependendo do processo, tanto o concentrado como o permeado podem ser o produto de interesse (TAWALBEH *et al.*, 2018). Na Figura 2.1 são apresentadas as principais correntes presentes em um processo de separação por membranas.

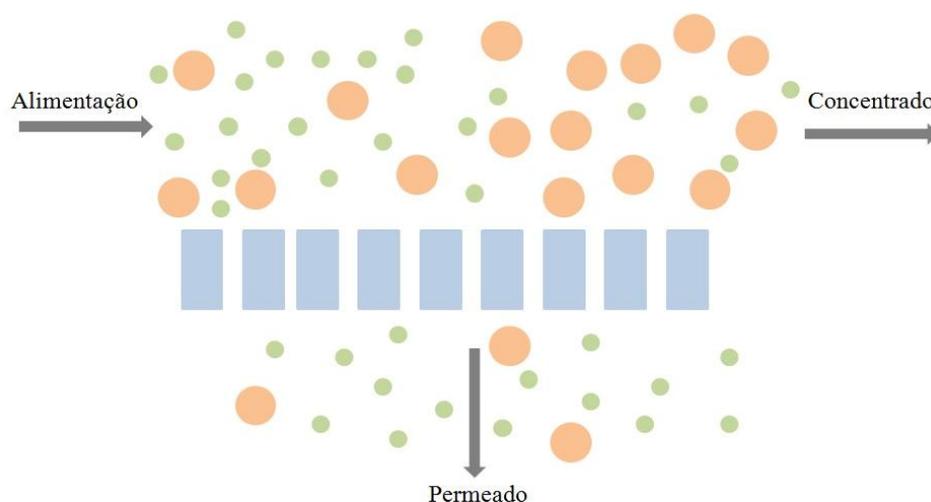


Figura 2.1: Desenho esquemático de um clássico processo de separação por membranas (Fonte: Autor).

Para que o fenômeno da separação ocorra, é necessário ter uma diferença de potencial químico entre os diferentes lados da membrana, podendo este ser uma diferença entre as concentrações da alimentação e do permeado, temperatura ou pressão (TAWALBEH *et al.*, 2018).

Processos de separação por membranas apresentam algumas vantagens em relação aos processos convencionais de separação, como possuir menor gasto

energético, alta seletividade, simplicidade de operação e escalonamento, e possibilitar a separação de compostos termolábeis (HABERT *et al.*, 2006).

2.2. Microfiltração

A microfiltração é o processo de separação por membranas que mais se assemelha a um processo de filtração convencional. A distribuição do tamanho de poros da membrana varia geralmente de 10 a 0,05 micrometros, fazendo com que o processo seja utilizado para a separação de emulsões e suspensões. Algumas das principais aplicações para o processo incluem esterilização e clarificação de bebidas e produtos farmacêuticos. Em processos biotecnológicos, membranas de microfiltração podem ser utilizadas como parte de um biorreator, a fim de integrar diferentes etapas do processo em um único equipamento (a conversão biológica e o processo de separação). Outros processos industriais incluem o tratamento de efluentes e separação de emulsões água-óleo (MULDER, 2012).

Analogamente aos outros processos de separação por membranas, tais como ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, a microfiltração utiliza como força motriz a diferença de pressão através da membrana, e altos fluxos podem ser obtidos utilizando baixas pressões. A permeação seletiva dos componentes presentes na alimentação é realizada através do mecanismo de exclusão por tamanho. Neste mecanismo, as moléculas com dimensões maiores que o tamanho dos poros da membrana são retidas (HABERT *et al.*, 2006). Na Figura 2.2 são apresentados os principais processos que empregam a diferença de pressão como força motriz do processo. Além disso, é descrita a faixa relativa ao tamanho de poro das membranas empregadas para cada processo.

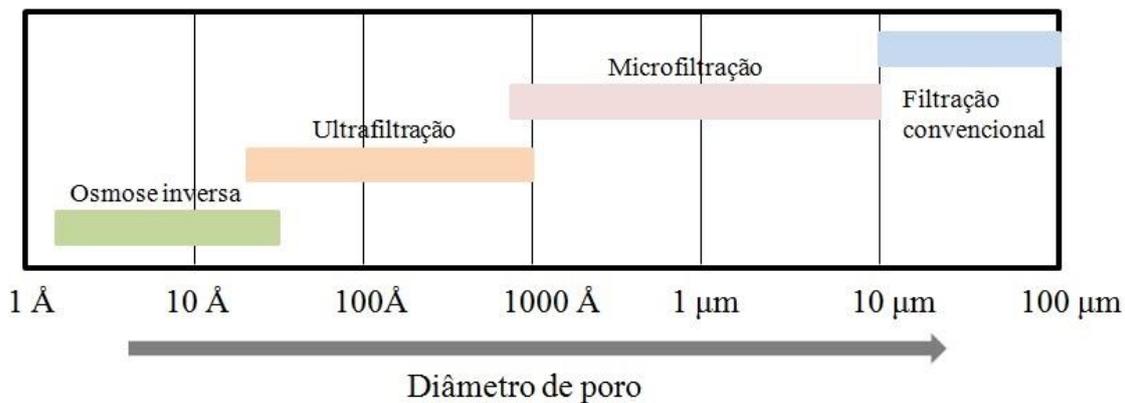


Figura 2.2: Processos de separação por membranas em relação ao tamanho do poro da membrana (Fonte: Autor).

Os polímeros mais utilizados na fabricação de membranas de microfiltração são a poliamida, a polisulfona e a poliétersulfona, o acetato de celulose e o fluoreto de polivinilideno. A poliamida (PA) apresenta como vantagem uma alta tolerância a diferentes valores de pH, uma alta estabilidade térmica, boas propriedades mecânicas, no entanto apresenta baixa resistência ao cloro. O acetato de celulose (CA) apresenta boa hidrofiliabilidade, baixo custo, fabricação flexível, mas possui baixa resistência térmica, além de uma baixa faixa de pH (entre 2 e 8) e também baixa resistência ao cloro. A polisulfona (PS) e a poliétersulfona (PES) possuem alta resistência térmica, tolerância a diferentes faixas de pH, e resistência ao cloro. A flexibilidade em sua fabricação permite produzir membranas com diferentes tamanhos de poros e excelentes características mecânicas. Porém, só podem ser operadas em baixa condição de pressão, além de apresentar uma superfície hidrofóbica. O fluoreto de polivinilideno (PVDF) possui uma alta força mecânica, resistência química, alta estabilidade térmica, e caracteriza-se por ser uma membrana hidrofóbica (LALIA *et al.*,2013).

Na Figura 2.3 é apresentado um monômero da poliamida. Nota-se que o grupamento N-H, possui forte afinidade através das ligações de hidrogênio pelo grupamento O-H presentes nas moléculas de água, fazendo com que ocorra um molhamento da superfície pela água, conferindo a membrana um caráter hidrofílico (LI *et al.*, 2013).

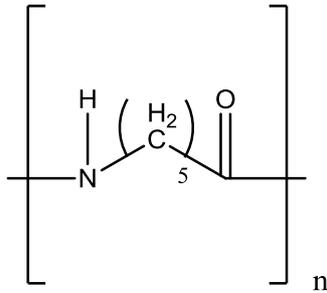


Figura 2.3: Monômero do polímero (Fonte: Autor).

Segundo Loui *et al.* (2006) o grupo carboxila presente na poliamida em meio aquoso se torna negativo resultando em uma membrana com carga superficial negativa em valores de pH geralmente utilizados, e como a maioria dos agentes incrustantes também apresentam carga negativa, essa membrana torna-se satisfatória para esse tipo de aplicação, devido ao aumento das forças eletrostáticas repulsivas.

O escoamento através da superfície da membrana pode ser dado de duas formas diferentes: o modo *dead-end* e o tangencial. Na filtração *dead-end*, através de uma diferença de pressão o fluido escoar no sentido perpendicular ao da membrana. Nesse tipo de processo, a pressão necessária para manter o fluxo de permeado constante pode aumentar devido à incrustação que ocorre pelos fenômenos de polarização de concentração e *fouling*, formada pelos particulados presentes na corrente de alimentação do processo e que será discutida no item 2.3. Um esquema de sua configuração é apresentado na Figura 2.4a. Já no processo de filtração tangencial, a corrente de alimentação escoar no sentido paralelo ao da superfície da membrana. Nesse tipo de configuração três correntes estão presentes no processo: a de alimentação, a de permeado, e uma corrente de solução concentrada, rica em particulados. Na filtração tangencial, devido ao sentido do fluxo e a velocidade do escoamento, há um aumento das forças de cisalhamento entre a corrente de alimentação e a superfície da membrana, permitindo menor acúmulo de particulados em relação ao processo em *dead-end*. Desta forma, a alimentação tangencial possibilita a membrana maior vida útil e aumento do período de limpeza da membrana (BAKER, 2004). Na Figura 2.4b é apresentada a configuração do escoamento em *cross flow*.

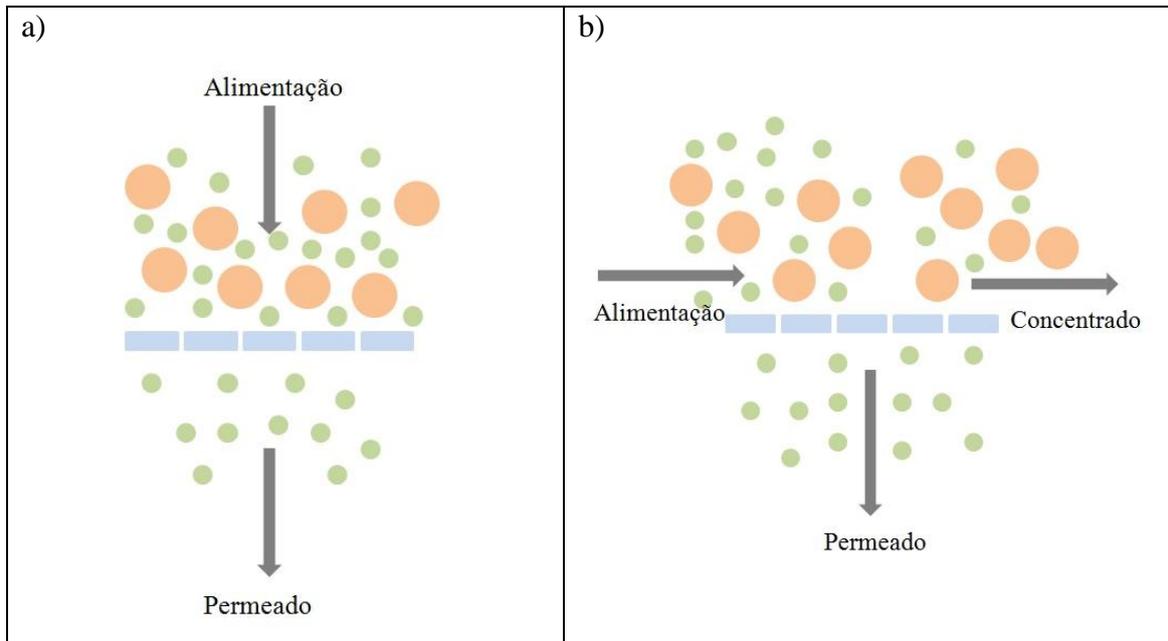


Figura 2.4: a) Filtração em configuração *dead-end*; b) Filtração em configuração *cross-flow* (Fonte: Autor).

2.3. Incrustações em membranas

Uma das principais limitações à microfiltração é a incrustação, que é caracterizada pelo processo de adsorção e/ou deposição de partículas na superfície da membrana, e/ou no interior de seus poros. Uma vez ocorrido o fenômeno, o tempo de vida das membranas diminui, causado por fatores como a queda de fluxo, mudanças em sua seletividade e a degradação do polímero responsável pela formação da membrana. Além disso, há um aumento da energia requerida para o processo, que é resultado do aumento da pressão necessária para sobrepor a resistência formada pela camada de torta e a queda de fluxo (JHAVERI e MURTHY, 2016). Os principais agentes responsáveis pela incrustação podem ser classificados em quatro diferentes grupos (GUO *et al.*, 2012):

(1) os particulados, formado por compostos tanto orgânicos como inorgânicos que podem dificultar o transporte pela formação de uma camada de torta, que bloqueia a superfície da membrana e os poros;

(2) a incrustação orgânica, como a de proteínas, ácidos húmico e fúlvico, que podem adsorver na superfície da membrana;

(3) a incrustação inorgânica, na qual componentes como ferro, manganês e sílica tendem a precipitar na superfície da membrana devido a mudanças de pH do sistema e oxidação;

(4) e a de organismos microbiológicos, que aderem na superfície da membrana causando a formação de biofilme.

Durante o processo de incrustação, inicialmente, os agentes incrustantes bloqueiam a entrada dos poros, influenciados pelas características superficiais da membrana, pela concentração da alimentação do processo, e pelo tamanho das partículas. O segundo estágio envolve a adesão ou adsorção das partículas e formação de uma camada de torta. As forças hidrodinâmicas, a força de arraste do permeado, as forças de cisalhamento e o movimento Browniano são responsáveis pela aproximação da partícula à superfície da membrana, e as interações termodinâmicas entre os incrustantes e a superfície são funções de sua distância e propriedades superficiais. Por fim, há a consolidação da torta, e à medida que há um aumento de pressão no sistema, mais compactada se torna essa camada (LIN *et al.*, 2014).

Modelos de incrustação podem prever o quão severo pode ser o processo de deposição de materiais na superfície da membrana e no interior de seus poros. Nesse sentido, o modelo desenvolvido por Hermia têm sido aplicado a fim de avaliar processos dessa natureza. O modelo é apresentado através da Equação 2.1.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.1)$$

Onde K é a constante de bloqueio dos poros em m^{-1} , t é o tempo de filtração e V é o volume total filtrado. O expoente n caracteriza o tipo de mecanismo que é o responsável pela ocorrência de *fouling*.

Diferentes mecanismos podem ser responsáveis pela ocorrência da incrustação em membranas. O valor do expoente n do modelo de Hermia igual a 0, 1, 1,5 ou 2 mostram que os fenômenos de *cake filtration*, *standard blocking*, *intermediate blocking* e *complete blocking*, respectivamente, podem ocorrer.

O modelo de *complete blocking*, mostrado esquematicamente na Figura 2.5a, assume que a partícula aderida na superfície é maior do que os poros da membrana, bloqueando por inteiro a entrada dos poros, e, além disso, nenhuma outra molécula adere sobre uma molécula já adsorvida. O diâmetro dos poros não altera, uma vez que

não há deposição no seu interior, no entanto, a quantidade de poros disponíveis para filtração diminui com o tempo. No modelo de *intermediate blocking* (Figura 2.5b) algumas partículas depositam sobre outras na superfície da membrana, e outras partículas permanecem aderidas na entrada dos poros. Já no modelo de *standard blocking* (Figura 2.5c), a adsorção dos particulados ocorre no interior dos poros da membrana, havendo uma diminuição do diâmetro dos poros, proporcional ao tamanho da partícula adsorvida. No modelo *cake filtration* (Figura 2.5d.) é considerada a formação de uma camada de torta permeável, com acúmulo de particulados sobre a superfície da membrana (IRITANI e KATAGIRI, 2016; WANG e TARABARA, 2008; ALPATOVA *et al*, 2014; WANG *et al.*, 2012).

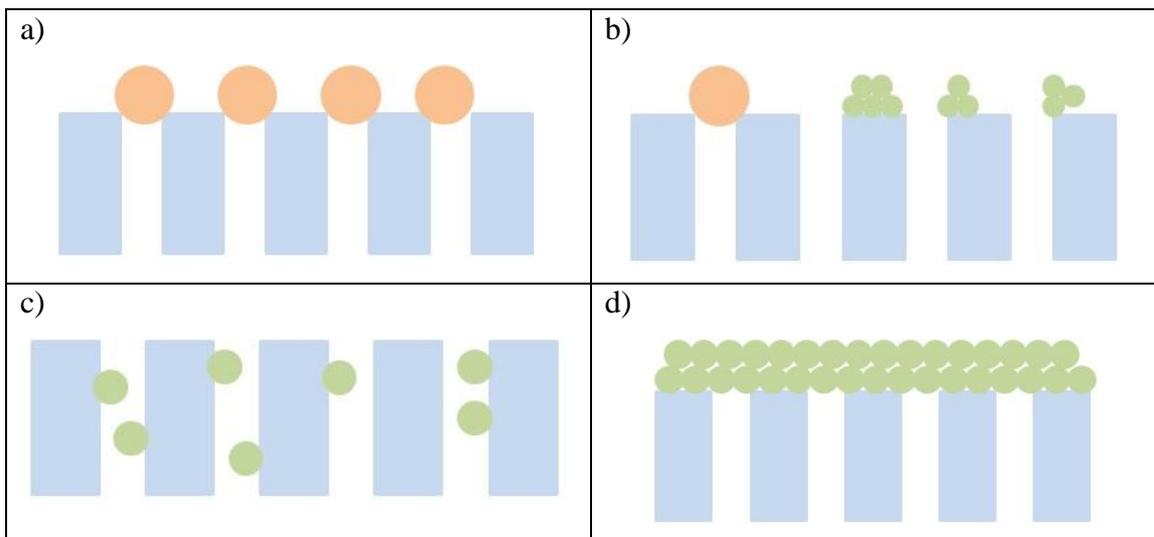


Figura 2.5: Mecanismos do modelo de Hermia. a) *complete blocking*, b) *intermediate blocking*, c) *standard blocking* e d) *cake filtration* (Fonte: Autor).

As formas integradas do modelo de Hermia para os respectivos valores do expoente n são apresentadas pelas Equações (2.2) a (2.5). A vantagem em usar modelos linearizados é que sua resolução, utilizando o método de mínimos quadrados, é o suficiente para a determinação do coeficiente de correlação, facilitando a identificação do mecanismo de incrustação predominante do processo.

$$\ln\left(\frac{1}{J}\right) = \ln\left(\frac{1}{J_0}\right) + Kt, n = 2 \quad (2.2)$$

$$\left(\frac{1}{J}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{J_0}\right)^{1/2} + Kt, n = 1,5 \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + Kt, n = 1 \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + Kt, n = 0 \quad (2.5)$$

Nas equações, J é o fluxo de permeado no tempo t do processo e medido em m/s e J₀ é o fluxo inicial de permeado medido também em m/s.

Kaya *et al.* (2009) estudou a nanofiltração de água de circulação de máquinas para a produção de papel. Foram utilizadas membranas de poliétersulfona, e a pressão de operação variou entre 8 e 32 bar. Utilizando os modelos de Hermia linearizados para a formação de incrustação constatou que para todas as pressões utilizadas o modelo que apresentou um melhor ajuste foi o de *cake filtration* com valores do parâmetro K de 1x10⁻⁶ m⁻¹ quando aplicada uma pressão de 8 bar e igual a 1x10⁻⁷ m⁻¹ para as pressões de 16,24 e 32 bar

Qu *et al.* (2014) analisou a incrustação causada por matéria orgânica extracelular de *Microcystes aeruginosas* utilizando membranas de ultrafiltração de acetato de celulose de *cutoff* igual a 100 KDa e membranas de poliétersulfona de *cutoff* iguais a 10, 30 e 100 kDa, e condições de pressão igual a 0,03 MPa. Para todos os experimentos realizados o modelo de *cake filtration* foi o que obteve o melhor ajuste.

Wang *et al.* (2012) utilizou o modelo de Hermia para os quatro diferentes mecanismos de incrustação ao investigar a ultrafiltração em *dead-end* de meios fermentativos de ácido succínio, utilizando membranas de celulose regenerada e poliétersulfona. A membrana de celulose regenerada de *cutoff* igual a 10 KDa apresentou um melhor ajuste quando os dados foram ajustados ao modelo de *complete blocking*. Ao utilizar membranas de poliétersulfona de 10, 30 e 100 KDa, os mecanismos que melhor ajustaram os dados obtidos durante a filtração foram *cake layer*, *complete blocking* e *intermediate blocking*, respectivamente.

Em sua pesquisa, Vela *et al.* (2009) realizou a ultrafiltração de polietileno glicol no modo de operação *cross flow*, utilizando membranas cerâmicas. As condições operacionais de pressão e vazão eram variadas. Verificaram que para altas pressões e baixas velocidades de escoamento o mecanismo de incrustação que controlou o

processo foi o *intermediate blocking*, obtendo um valor do parâmetro K igual a $13,41 \text{ m}^{-1}$. Em processos nos quais foram aplicadas baixas pressões e alta velocidade de escoamento, os mecanismos de incrustação que obtiveram maior influência nos processos foram o *intermediate blocking* e o *complete blocking*. Para pressões de 0,3 bar e velocidade de escoamento igual a 1 m/s, e pressão igual a 0,4 bar e velocidade de escoamento de 2 m/s, os parâmetros K iguais a $16,57 \text{ m}^{-1}$ e $15,17 \text{ m}^{-1}$ foram os que obtiveram melhores ajustes para o modelo de *intermediate blocking*. Já para o modelo de *complete blocking*, os parâmetros encontrados foram iguais a $14,39 \text{ m}^{-1}$ e $12,85 \text{ m}^{-1}$ para as mesmas condições operacionais.

Desta forma, verifica-se que o modelo Hermia na maioria dos casos é capaz de descrever o mecanismo de incrustação que possui maior relevância a partir dos dados de queda de fluxo do processo, permitindo, a partir dos resultados, investir em técnicas para o aumento desempenho das membranas em relação a suas propriedades anti-*fouling* e a obtenção de um melhor fluxo de permeado.

2.4. Características superficiais das membranas

Algumas características superficiais da membrana, como hidrofiliicidade/hidrofobicidade, densidade de carga superficial, e rugosidade são determinantes para definir como será a interação entre os agentes incrustantes e a superfície sólida.

A avaliação da hidrofiliicidade/hidrofobicidade da membrana é realizada geralmente em função do ângulo de contato entre as fases sólida, líquida e gasosa, e é um importante parâmetro para medir a molhabilidade de um material. O ângulo de contato é determinado através de um equilíbrio mecânico sobre ação de três tensões superficiais: ar-líquido ($\gamma_{a/l}$), sólido-ar ($\gamma_{m/a}$) e sólido-líquido ($\gamma_{m/l}$), conforme Figura 2.6. O ângulo de contato é calculado via equação de Young (Equação 2.6) (CHAU *et al.*, 2009).

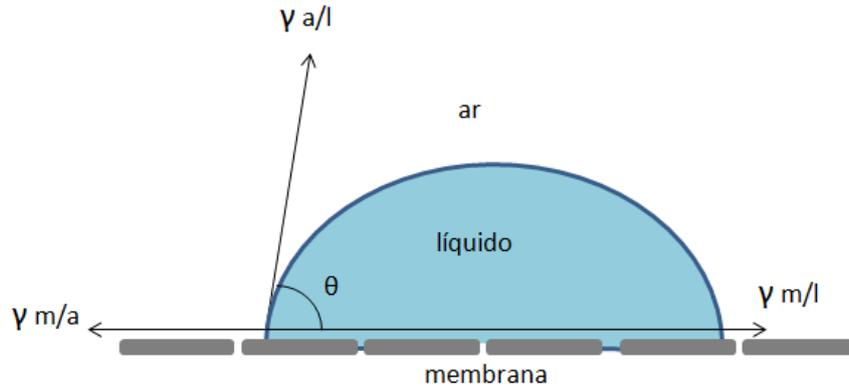


Figura 2.6: Desenho esquemático de uma gota sobre a superfície de uma membrana e o sentido e direção das tensões superficiais para formação do ângulo de contato (Fonte: Autor).

$$\gamma_{m/a} = \gamma_{m/l} + \gamma_{a/l} \cos \theta \quad (2.6)$$

As propriedades do polímero que forma a membrana possuem grande influência na ocorrência de incrustações, desempenho de fluxo e, rejeição da membrana (LALIA *et al*, 2013). Outros fatores que podem interferir na molhabilidade do material incluem o pH do líquido, temperatura, densidade de cargas na superfície e a energia de interação interfacial. Em membranas com características hidrofóbicas, a repulsão entre os grupamentos presentes na estrutura molecular do polímero e as moléculas de água aumenta a entropia e faz com que os particulados presentes na solução de alimentação tenham uma tendência a adsorver na superfície da membrana. Já as membranas com características hidrofílicas possuem alta energia superficial e é capaz de formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água, desenvolvendo uma fina camada de água na superfície da membrana, o que consequentemente reduz a adsorção de partículas com características hidrofóbicas (KOCHKODAN e HILAL, 2015).

Uma superfície sólida pode adquirir carga por meio de diferentes mecanismos, sendo os principais: (1) dissolução preferencial de íons presentes na superfície, (2) ionização de grupos superficiais, (3) substituição de íons presentes na superfície, (4) adsorção de íons específicos e (5) cargas derivadas de estruturas cristalinas (MYERS, 1999). A intensidade e sinal da carga dependem do pH da solução e da concentração iônica do meio.

Quando a superfície de uma membrana adquire carga por meio dos mecanismos anteriormente citados, ocorre a atração de íons de carga oposta à superfície (contra-

íons), formando a dupla camada elétrica (DCE). O modelo mais aceito para descrever a DCE é conhecido como modelo de Stern. Neste modelo, ilustrado na Figura 2.7, os contra-íons adsorvidos diretamente na superfície constituem a chamada camada de Stern. A distribuição de cargas na camada de Stern é determinada pelas interações entre íons, dipolos e a superfície da membrana. A distribuição de cargas nas proximidades desta camada é alta e diminui com o aumento da distância em relação à superfície. Após a camada de Stern encontra-se a camada difusa de Gouy-Chapman onde os íons se movimentam livremente (MYERS, 1999; JOHNSON *et al*, 2018). O potencial zeta é o potencial no plano de cisalhamento e está relacionado aos fenômenos eletrocinéticos que ocorrem na camada difusa.

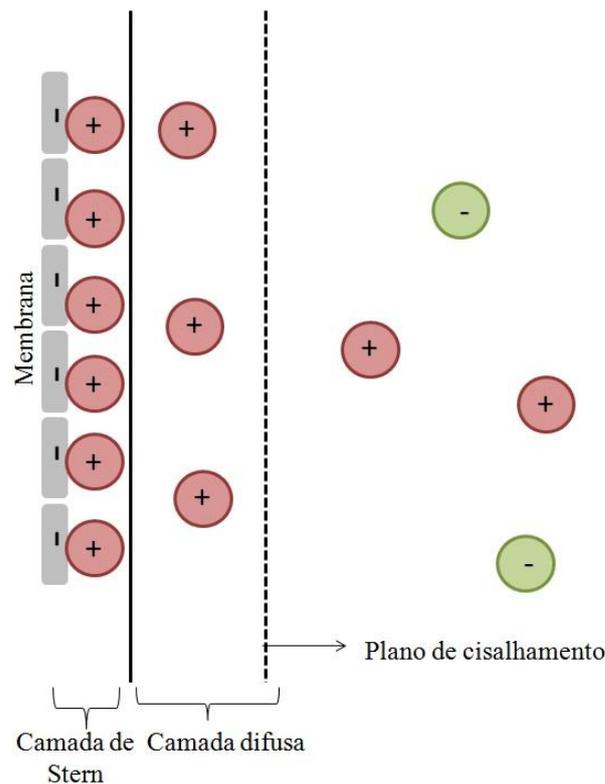


Figura 2.7: Modelo de Stern para dupla camada (Fonte: Autor).

A fim de aumentar a rejeição e diminuir a adsorção de agentes incrustantes e microorganismos, membranas geralmente apresentam carga superficial negativa, resultado da desprotonação de grupos carboxílicos e sulfônicos (LALIA *et al*, 2013). Bactérias, por exemplo, possuem sua superfície carregada negativamente e são menos propensas em realizar a adsorção em membranas carregadas negativamente, devido às forças de repulsão. No entanto, bactérias que tendem a adsorver em superfícies positivas

encontram dificuldades de crescer e formarem suas colônias por causa das forças de atração eletrostáticas (KOCHKODAN e HILAL, 2015).

A rugosidade da membrana também é um dos fatores que podem interferir no processo de formação de incrustação, podendo alterar sua hidrofobicidade, potencial zeta, e a hidrodinâmica do escoamento (ZHONG *et al.*, 2012). Membranas que possuem uma maior rugosidade tendem a possuir maior facilidade na formação de incrustação, uma vez que superfícies rugosas tendem a criar regiões que não são afetadas pelas forças de cisalhamento responsáveis pelo arraste do material particulado. Além disso, a superfície de uma membrana contendo alta rugosidade implica em uma maior área de contato, o que garante mais espaço para as partículas se agregarem e formarem incrustações (KOCHKODAN e HILAL, 2015).

2.5. Surfactantes

Surfactantes são moléculas que possuem em sua estrutura grupos funcionais de caráter hidrofílico que apresentam grande interação pela solução aquosa, e uma estrutura hidrofóbica que apresenta maior interação por solventes orgânicos, sendo assim, denominados anfifílicos. O esquema de uma molécula é apresentado na Figura 2.8a. Quando expostos a uma interface, as moléculas possuem uma orientação preferencial, e geralmente se direcionam para a interface entre as duas fases. Assim, como o trabalho requerido para transportar uma molécula para a interface é menor, a presença do surfactante diminui o trabalho necessária para aumentar a área interfacial, o que resulta numa redução da tensão interfacial entre as fases (MYERS, 1999). Tais características conferem aos surfactantes propriedades versáteis como detergentes, emulsificantes, espumantes e dispersantes.

Em uma solução, à medida que há um aumento da concentração de surfactante a energia livre do sistema aumenta como resultado das interações desfavoráveis entre a parte hidrofóbica da molécula de surfactante e a solução aquosa. Em uma determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), esse conjunto de moléculas se reorganizam aproximando suas partes hidrofóbicas e expondo sua parte hidrofílica para a solução aquosa de modo a minimizar a energia livre. Dessa forma, criam estruturas no formato de partículas coloidais, chamadas de micelas (Figura 2.8b.)

(LETCHEFORD e BURT, 2007). Vale ainda ressaltar, que em uma concentração superior a CMC, a tensão interfacial se mantém constante.

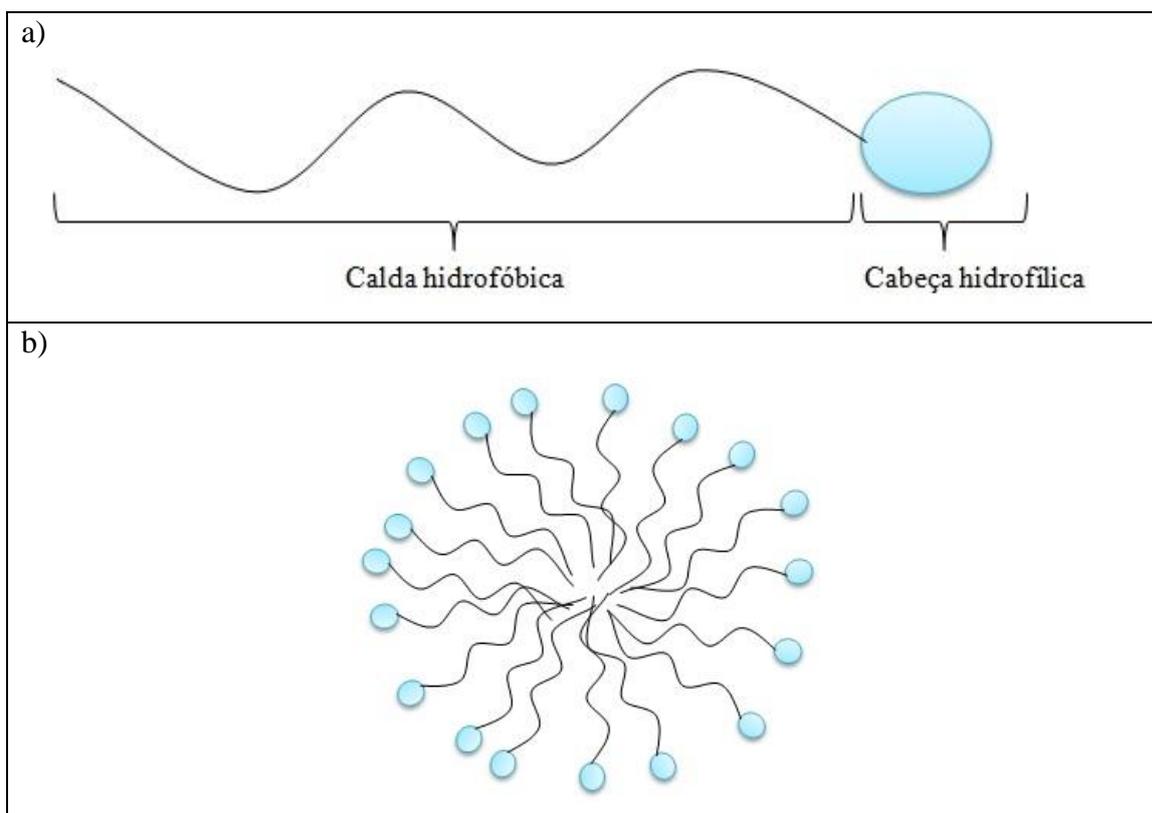


Figura 2.8: a) Representação de uma molécula de surfactante; b) Desenho esquemático de uma estrutura micelar (Fonte: Autor).

A maioria dos surfactantes são produzidos a partir de derivados de petróleo (BANAT *et al.*, 2000). De acordo com a carga presente na parte hidrofílica, os surfactantes podem ser divididos em quatro diferentes grupos: os aniônicos, que apresenta carga negativa; os catiônicos, que possuem carga positiva; os não-iônicos, que não apresentam carga; e os anfotéricos, que apresentam cargas negativa e positiva (KUME *et al.*, 2008).

Surfactantes aniônicos apresentam, em sua grande maioria, os grupos carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato em sua parte hidrofílica. Eles representam um total de 70-75% de consumo em relação a todos os tipos de surfactantes, devido a seu baixo custo e fácil produção. Além disso, geralmente são utilizados como detergentes. Os principais contra-íons dos surfactantes aniônicos são: sódio e potássio, que promovem a solubilidade em soluções aquosas, e cálcio e magnésio que aumentam a solubilidade em óleos (KRONBERG *et al.*, 2014).

Os surfactantes não iônicos são a segunda classe de surfactantes mais produzidos. Sua molécula é baseada principalmente em grupos como o polioxietileno, poliglicerol e poliols (KRONBERG *et al.*, 2014). A não presença de cargas em surfactantes não iônicos garante a essas moléculas algumas vantagens em relação aos iônicos, como uma baixa sensibilidade a presença de eletrólitos no sistema, pouca influencia no pH da solução, e uma flexibilidade em sua produção que garante a síntese de uma cabeça hidrofílica com a desejada solubilidade em meios aquosos, por meio do controle de seu tamanho (MYERS, 2006).

Os surfactantes catiônicos são produzidos em menor quantidade do que surfactantes aniônicos e não iônicos, representando a terceira maior classe de surfactante. Os principais surfactantes catiônicos são derivados de sais de amina, compostos de amônio quaternário, e óxidos de amina. Surfactantes puros como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) são utilizados em estudos dos fundamentos físico-químicos de sua atividade superficial. Como a grande maioria das superfícies metálicas, mineral, plástico, fibras, e membrana celular possuem uma carga superficial negativa, essa classe de surfactantes possui uma alta capacidade de adsorção nessas superfícies. Essas moléculas tem ganhado grande visibilidade na indústria têxtil, em processos de flotação, lubrificação e inibição de corrosão, além de serem usados também como modificadores superficiais (MYERS, 2006; KRONBERG *et al.*, 2014).

As propriedades dos surfactantes anfotéricos são fortemente influenciadas pelo pH da solução. No ponto isoelétrico, seu comportamento físico-químico é semelhante ao dos surfactantes não-iônicos. Em valores de pH abaixo e acima do ponto isoelétrico há uma mudança gradual entre as propriedades dos surfactantes catiônicos e aniônicos. É muito aplicado em indústria de cosméticos para a fabricação de shampoos e em produtos dermatológicos (MYERS, 2006; KRONBERG *et al.*, 2014).

Na literatura, o uso de surfactantes em processos de separação por membranas já é estudado em diferentes contextos. XIE *et al.* (2007) estudou a adsorção de Polisorbato 20 (Tween 20) em membranas de microfiltração de polipropileno para sua utilização em um biorreator. Os resultados obtidos mostraram que a adsorção de Tween 20, um surfactante sem carga específica, e formação de uma monocamada na superfície da membrana, aumentou sua hidrofílicidade. Além disso, ao testar a membrana em um processo contendo lodo obtiveram fluxos de permeado maiores do que a membrana sem modificação, e ainda aumentou o desempenho das propriedades anti-*fouling* da membrana.

Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) já foi largamente aplicada em separação de íons metálicos contidos em efluentes (HUANG *et al.*, 2010; MOLINARI *et al.*, 2008; ENNIGROU *et al.*, 2009). Esse processo consiste em adicionar surfactantes no rejeito, em uma concentração acima da CMC do surfactante, para que os íons sejam capturados pelas estruturas micelares e, dessa forma, sejam retidos em processos de ultrafiltração no qual o tamanho dos poros da membrana seja menor que o tamanho das micelas. A fim de aumentar a rejeição, surfactantes com cargas opostas aos íons a serem retidos são utilizados (FU e WANG, 2011).

Surfactantes podem também ter aplicação em preparos de membranas com o objetivo de melhorar suas propriedades. MANSOURPANAH *et al.* (2009) estudou a produção de membranas de nanofiltração compósitas de poli piperazina amida/poliétersulfona pelo método de polimerização interfacial utilizando os surfactantes Triton X-100, não iônico, CTAB, catiônico e SDS, aniônico, na fase orgânica. O uso dos surfactantes SDS e CTAB aumentou os fluxos de permeado. No entanto, a utilização do Triton X-100 causou uma diminuição do fluxo. Além disso, rejeições aos sais Na_2SO_4 , NaCl e MgCl_2 , foram de aproximadamente 90, 70 e 50% quando utilizados os surfactantes CTAB e SDS.

2.5.1. Adsorção de surfactantes

A adsorção de surfactantes em superfícies sólidas é um processo que envolve a transferência de moléculas da fase *bulk* para a superfície. Esse fenômeno é determinado por dois fatores majoritariamente principais. Primeiro, a interação do surfactante com a superfície sólida, e em segundo o efeito de hidrofobicidade do surfactante, diretamente relacionado à sua estrutura e solubilidade em água (HOLMBERG *et al.*, 2003). Tal processo possui grande aplicabilidade na indústria em processos que incluem a recuperação de óleo, inibição do processo de corrosão e a dispersão de sólidos (PARIA e KHILAR, 2003).

O processo de adsorção pode ser dado através de diferentes mecanismos, que dependem da carga do surfactante e da superfície sólida, assim como a hidrofiliade/hidrofobicidade do sistema. Os principais mecanismos são: (1) a troca iônica, que tem como objetivo a substituição de contra-íons adsorvidos na superfície sólida por moléculas contendo íons similares presentes na molécula de surfactante; (2) o

emparelhamento de íons, no qual a adsorção ocorre entre sítios que não foram ocupados por contra-íons, e surfactantes que apresentam carga oposta à da superfície; (3) a adsorção pela atração de grupos hidrofóbicos presentes na superfície e as moléculas presentes na solução; e, (4) através de forças de London e van der Waals entre o adsorvente e o adsorbato (PARIA e KHILAR, 2003).

Em superfícies que possuem caráter hidrofóbico, a adsorção de surfactantes ocorre com a parte apolar de sua molécula em contato com a superfície, e sua estrutura polar direcionada para o *bulk* da solução. A transferência de moléculas para a superfície por meio da adsorção formam estruturas similares a micelas, sendo que, a energia livre de adsorção de surfactantes em superfícies hidrofóbicas é muito similar à energia livre de micelização do surfactante (HOLMBERG *et al.*, 2003). Na Figura 2.9, são apresentadas esquematicamente como pode ocorrer a formação dessas estruturas em uma superfície sólida.

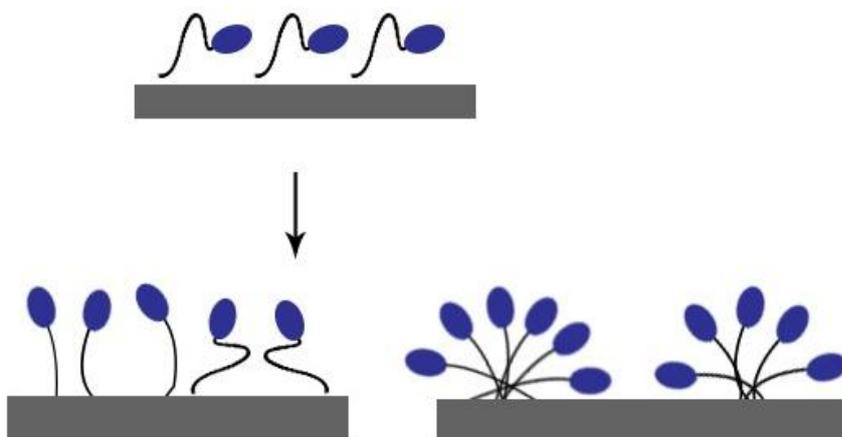


Figura 2.9: Interação entre o surfactante e superfície hidrofóbica (Fonte: Autor).

Para superfícies que possuem caráter hidrofílico a interação ocorre entre a cabeça polar do surfactante e a superfície. Para altas concentrações de surfactantes a estrutura formada pode apresentar dois formatos distintos: (1) quando a interação entre o surfactante e a superfície é forte, como no caso em que a molécula de surfactante possui uma carga oposta à superfície, o grupo hidrofílico do surfactante adsorve na superfície e sua parte apolar é exposta para o bulk da solução, deixando a superfície mais hidrofóbica. No entanto, dependendo da concentração de surfactante na solução interação entre as partes hidrofóbicas podem ocorrer, resultando em estruturas como

mostrada na Figura 2.10a; (2) para processos de adsorção nos quais a interação entre o surfactante e a superfície é fraca, há a formação de micelas na superfície, uma vez que a interação entre as partes apolares do surfactante é mais forte do que a interação da parte polar do surfactante e a superfície (HOLMBERG *et al.*, 2003). Na figura 2.10b é mostrado como ocorre a formação dessa estrutura.

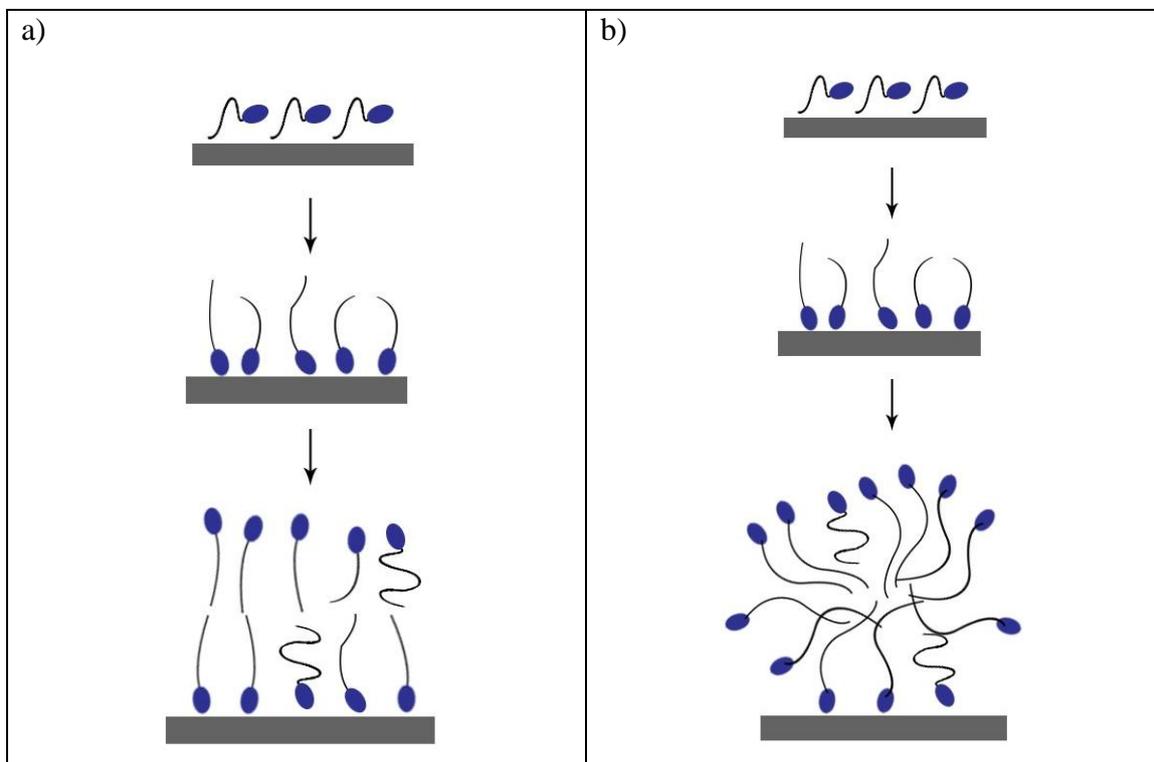


Figura 2.10:a) Interação forte entre surfactante e uma superfície hidrofílica; b) Interação fraca entre o surfactante e uma superfície hidrofílica (Fonte: Autor).

Para que o processo de adsorção seja eficiente, a interação entre as moléculas de surfactante e a superfície deve ser energeticamente mais favorável do que aquelas com a solução do *bulk*. A densidade de adsorção no plano de Stern, Γ_s , é definida de acordo com a Equação 2.7, onde l é o tamanho da cadeia de carbono referente a estrutura apolar da molécula de surfactante, C é a concentração de surfactante na fase *bulk*, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases, e $\overline{\Delta G_{ads}^0}$ é a energia livre de adsorção (ZHANG e SOMASUNDARAN, 2006).

$$\Gamma_{\delta} = IC \exp\left(\frac{-\overline{\Delta G_{ads}^0}}{RT}\right) \quad (2.7)$$

A energia livre na superfície é resultado dos diferentes tipos de interação que podem ocorrer entre a superfície e a molécula de surfactante, assim como as moléculas se encontram carregadas, seja pela hidrólise de espécies químicas ou pela dissolução preferencial de íons, e o surfactante apresenta algum tipo de carga, as interações eletrostáticas são fundamentais para o processo de adsorção dessas moléculas na superfície. Na Equação 2.8, é apresentado o modelo que melhor descreve a energia livre resultante desse tipo de interação (ZHANG e SOMASUNDARAN, 2006).

$$\Delta G_{elec} = -zF\psi_{\delta} \quad (2.8)$$

Na Equação 2.8, z é a carga do surfactante, F é a constante de Faraday, e ψ_{δ} é o potencial zeta na camada de Stern.

Como explicado anteriormente, acima da CMC, surfactantes formam estruturas denominadas micelas. Dependendo da interação que realiza com a superfície as micelas podem adquirir formas diferentes denominadas hemi-micelas e ad-micelas. A transferência dessas moléculas do bulk para a então formação desses agregados envolve interações hidrofóbicas com a parte apolar do surfactante. Na Equação 2.9 é descrita a energia livre necessária para que essa interação ocorra, onde $n(CH_2)$ é o número de grupos CH_2 presentes na parte apolar do surfactante, ϕ é a energia necessária para agrupar cada grupo CH_2 , estimada em aproximadamente 1 kT. (ZHANG e SOMASUNDARAN, 2006).

$$\Delta G_{hyd} = -n(CH_2)\phi \quad (2.9)$$

Outra importante energia responsável pela adsorção dos surfactantes é a resultante da reação química que pode ocorrer entre as moléculas e a superfície, nas quais ligações covalentes são formadas.

O modelo termodinâmico proposto por ZHANG e SOMASUNDARAN (2006) leva em consideração as interações eletrostáticas e hidrofóbicas como mais relevantes

para o processo de adsorção entre o surfactante e a superfície sólida, dessa forma a energia livre de adsorção pode ser calculada de acordo com a Equação 2.10.

$$\overline{\Delta G_{ads}^0} = \Delta G_{elec}^0 + \Delta G_{hyd}^0 \quad (2.10)$$

Outro modelo de adsorção de surfactantes em superfícies sólidas foi proposto por Zhu e Gu (1990). Os autores propõem que em um primeiro momento as moléculas presentes no bulk se direcionem para a interface com a fase sólida e adsorvam, atingindo então um equilíbrio de acordo com a expressão abaixo.

sítio + monômero ↔ monômero adsorvido

À medida que há um aumento da concentração de surfactante na superfície, as estruturas em formato de micelas são formadas, devido interações atrativas, e dessa forma, aumentando a hidrofobicidade da superfície. No equilíbrio,

(n-1) monômeros + monômeros adsorvidos ↔ hemi-micelas

2.6. Biossurfactantes

Os biossurfactantes são surfactantes sintetizados a partir de microrganismos. Eles possuem uma grande diversidade de compostos que incluem glicolipídios, lipopeptídios, lipoproteínas, lipopolisacarídeos, fosfolipídeos, ácidos graxos. Assim como os surfactantes químicos, os biossurfactantes possuem a propriedade de mudar a carga de superfícies e alterar sua tensão interfacial. Além disso, possuem algumas vantagens em relação aos surfactantes químicos como biodegradabilidade, baixa toxicidade, alta eficiência quando utilizados em condições extremas, como alto pH e temperatura (ZERAIK e NITSCHKE, 2010; RIENZO *et al.*, 2016; BHARALI *et al.*, 2013).

Uma das principais propriedades dos biossurfactantes é a de inibição crescimento celular de incrustações ocorridas pela formação de biofilme, através da mudança da estrutura física da membrana celular dos microrganismos gerado pelo

aumento de sua permeabilidade. Outras formas incluem a interferência da geração de energia das células microbianas, que é causada pela inibição da respiração das células (BHARALI *et al.*, 2013; DOS SANTOS *et al.*, 2016).

Os ramnolipídeos pertencem à classe de biossurfactantes dos glicolipídeos. Em sua estrutura apresentam uma ou duas moléculas de ramnose ligadas a uma ou duas moléculas de ácido β -hidroxidecanóico. São produzidos a partir de cepas de *Pseudomonas aeruginosa*, e biomoléculas semelhantes já foram produzidas a partir de *Burkholderia*, *Renibacterium salmoninarum*, dentre outras. Apresentam atividade antimicrobiana em uma concentração que varia de 0,4 a 35 $\mu\text{g/mL}$ (DOS SANTOS *et al.*, 2016). Ramnolipídeos possuem grande aplicabilidade nas indústrias de óleo e petróleo e são usados também da biorremediação de ambientes contaminados por óleo (BANAT *et al.*, 2014)

O efeito causado pela atividade do ramnolipídeo depende de sua concentração no meio em que ocorre o crescimento microbiano. Em baixas concentrações, essa molécula é essencial para a formação do biofilme, uma vez que aumenta sua hidrofobicidade, através da liberação de lipopolissacarídeos da superfície celular, e dessa forma, melhorando a aderência inicial das células à superfície (Figura 2.11a). Por outro lado, em altas concentrações evitam a adesão dos microrganismos na superfície (Figura 2.11b) (NICKZAD e DÉZIEL, 2014). Além disso, também são responsáveis pela formação de canais na estrutura da colônia para o transporte de água e nutrientes e facilitar a separação das bactérias das colônias para sua forma planctônica, dispersa no meio (Figura 2.11c,d) (RAYA *et al.*, 2010).

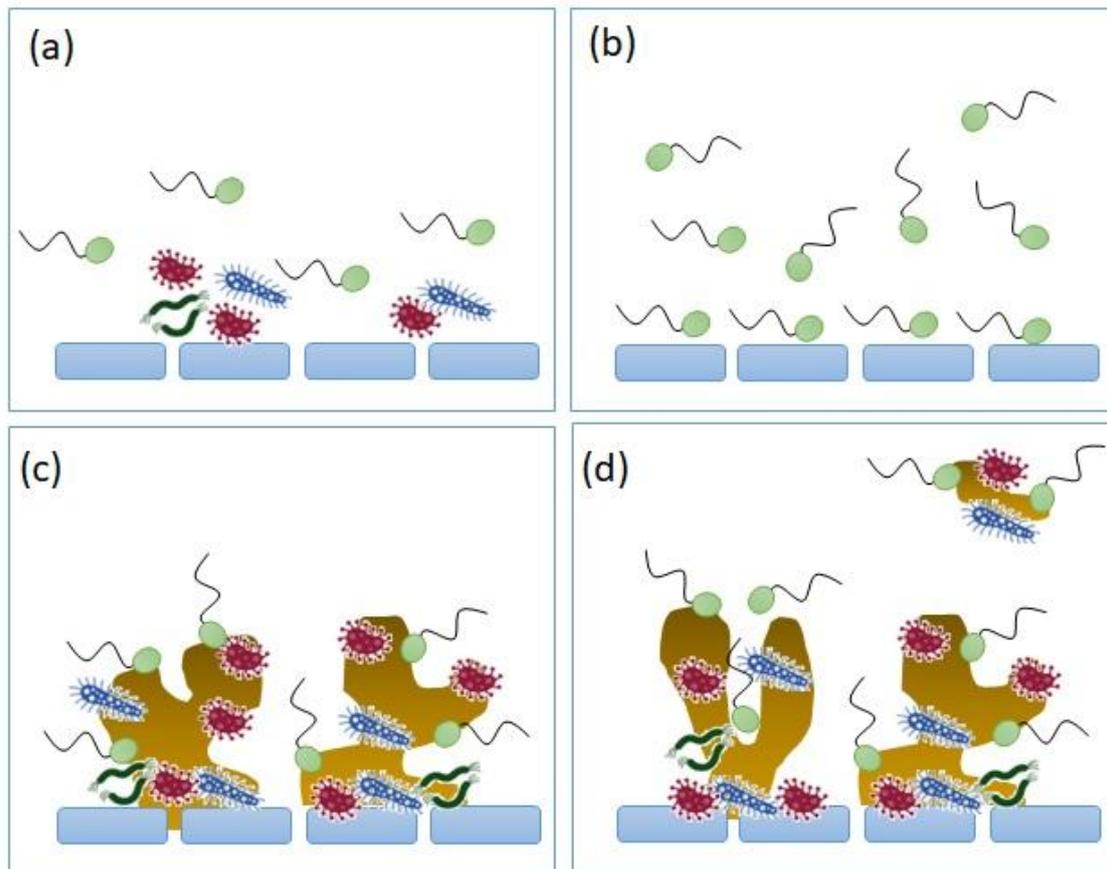


Figura 2.11: Desenvolvimento inicial e estabelecimento do biofilme relacionado a quantidade de ramnolipídeo disponível no meio (Fonte: Autor).

ARAÚJO *et al.* (2016) investigou o uso de ramnolipídeo e surfactina contra *Listeria monocytogenes*, um tipo de bactéria patogênica, e *Pseudomonas fluorescens*, geralmente ligados a deterioração de alimentos. Os testes foram realizados com o propósito de testar a adesão e formação de biofilme em superfície de aço inoxidável 304 e poliestireno. Os autores concluíram que a adesão desses microrganismos foi reduzida em 79% com o uso de ramnolipídeos e 54 % utilizando surfactina em superfícies de poliestireno e houve uma redução na formação de biofilme de 83 % e 73%, utilizando ramnolipídeos e surfactina em superfícies de aço inoxidável.

A seguir, apresenta-se a Tabela 2.1 com os principais trabalhos empregando biossurfactantes para a redução de incrustações do tipo biofilme em superfícies sólidas.

Tabela 2.1:Aplicação de biossurfactantes em trabalhos da literatura.

Autores	Superfície sólida analisada	Surfactantes empregados no experimento	Conclusões
KIM <i>et al.</i> (2015)	Membrana de poliamida para osmose inversa	Ramnolipídeo, Surfactina, SDS e Triton X-100	Em uma concentração de 300µg/ml de ramnolipídeo e um tempo de exposição de 6 horas, o biossurfactante conseguiu reduzir a formação de biofilme na membrana de OI.
CHEBBI <i>et al.</i> (2017)	Superfície de aço inoxidável	Ramnolipídeo	Soluções de ramnolipídeo nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1 mg/mL foram capazes de destruir 99% de filmes pré formados de <i>Bacillus licheniformes</i> CAN55, <i>Staphylococcus capitis</i> SH6, e uma mistura dessas culturas com <i>Pseudomonas aeruginosas</i> .

Autores	Superfície sólida analisada	Surfactantes empregados no experimento	Conclusões
HAJFARAJOLLAH <i>et al.</i> (2015)	Polipropileno	Ramnolipídeo	Houve um aumento na hidrofiliabilidade da membrana, e o uso do biossurfactante foi satisfatório quanto a sua atividade biocida contra bactérias patogênicas.
GOMES e NITSCHKE (2012)	Poliestireno	Surfactina e Ramnolipídeo	Um aumento da concentração dos biossurfactantes e o tempo de contato com o biofilme, gerou uma redução na sua porcentagem de redução. O melhor resultado foi obtido utilizando uma concentração de 1% de ramnolipídeo que gerou uma redução de 67,8% do biofilme de <i>S. Aureus</i> .

Capítulo 3 : Metodologia Experimental

3.1. Materiais

3.1.1. Membrana

A membrana de microfiltração plana selecionada para a realização dos experimentos foi a Nytran N (Whatman), plana, cujas propriedades estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características da membrana utilizada no processo.

Fabricante	Material da membrana	Diâmetro médio os poros	pH de trabalho	Temperatura	Pressão
Whatman	Nylon	0,2 μm	2-10	25°C	1-3 bar

3.1.2. Reagentes

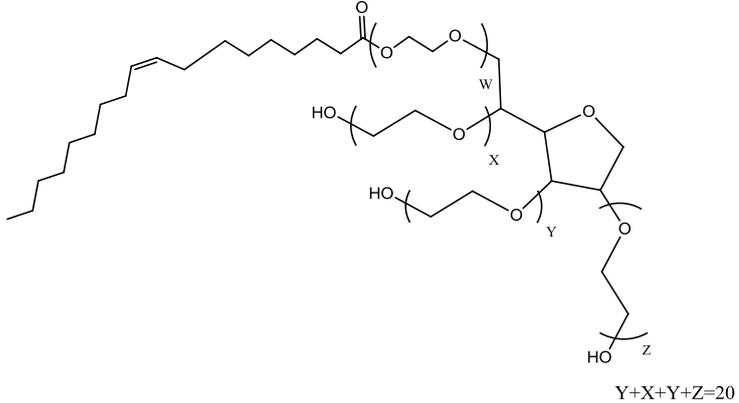
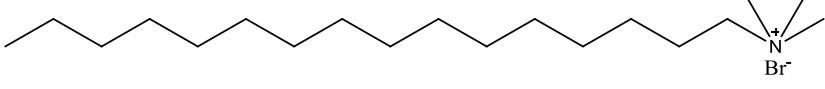
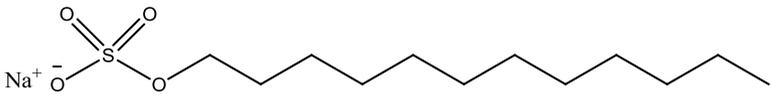
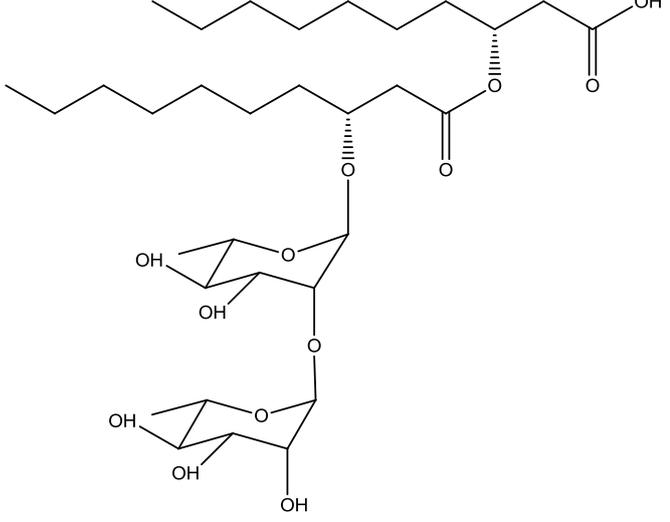
Na Tabela 3.2 estão descritos todos os reagentes utilizados nos experimentos assim como sua pureza e o fabricante. As soluções foram preparadas em água deionizada, originadas de uma unidade de purificação.

Tabela 3.2: Reagentes utilizados para a realização dos experimentos.

Reagente	Pureza	Fabricante
Polisorbato 80 (Tween 80)	97%	Tedia
Brometo de cetil trimetil amônio (CTAB)	98%	Isifar
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	99%	Vetec
Ramnolípídeo	41%	Laboratório de Biotecnologia Microbiana/Instituto de Química/UFRJ
Fermento Biológico	-	Fleischmann
Cloreto de potássio (KCl)	99%	Vetec
Ácido clorídrico (HCl)	63%	Vetec
Hidróxido de sódio (NaOH)	98%	Vetec
Hipoclorito de sódio (NaOCl)	99%	Isifar

A Tabela 3.3 apresenta as características dos surfactantes e do biossurfactante selecionados para realização dos experimentos, dentre eles: o Tween 80 que não apresenta carga, o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) e o lauril sulfato de sódio que apresentam cargas positivas e negativas, respectivamente. Esses surfactantes foram utilizados sem nenhuma preparação prévia. O ramnolípídeo, utilizado como biossurfactante, foi o produto final de uma fermentação bacteriana com microrganismos do gênero *Pseudomonas*. Após o processo fermentativo foi realizada apenas a remoção de células e liofilização do material, não havendo uma etapa de purificação do biossurfactante.

Tabela 3.3: Surfactantes utilizados durante os experimentos.

Surfactante	Estrutura molecular	CMC (g/L)
<p>Polisorbato 80 (Tween 80)</p>	 <p style="text-align: center;">$Y+X+Y+Z=20$</p>	<p>15×10^{-3}</p>
<p>Brometo de cetil trimetilamônio (CTAB)</p>		<p>0,364</p>
<p>Dodecil sulfato de sódio (SDS)</p>		<p>2,30</p>
<p>Ramnolipídeo</p>		<p>0,15</p>

3.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A análise de espectroscopia do infravermelho foi realizada em um espectrômetro FT-IR, modelo Frontier FT-IR/FIR, utilizando refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram analisados na região de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando 60 varreduras.

3.3. Propriedades eletrocinéticas da membrana

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento SurPass (Anton Paar, Áustria) baseadas no fenômeno eletrocinético do potencial de escoamento (*streaming potential*). Na Figura 3.1 é possível observar a configuração do equipamento que inclui uma célula do tipo *clamping* (E) conectada aos eletrodos (B).

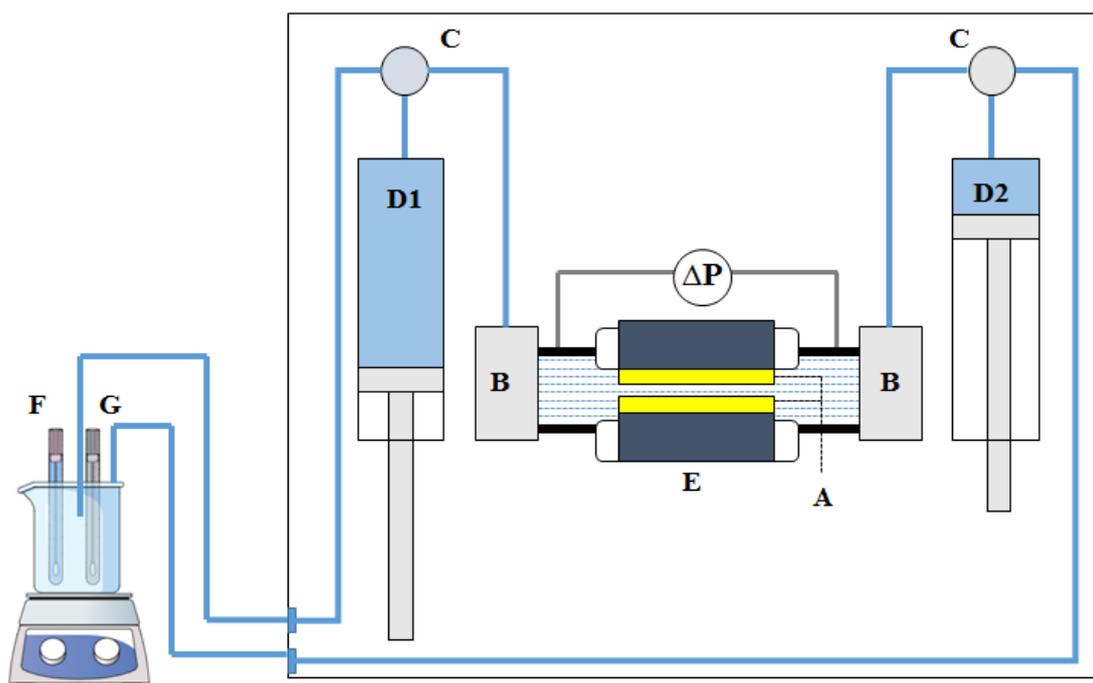


Figura 3.1: Desenho esquemático do equipamento para de medir potencial zeta (Fonte: Autor).

Durante o experimento, a solução eletrolítica sob agitação é seccionada para o equipamento com o auxílio da seringa D1. A seringa D2 então é acionada realizando uma diferença de pressão ao longo de um canal na *clamping cell* onde a solução esco

por entre duas amostras idênticas da membrana (A). As válvulas estão representadas por C. A diferença de potencial elétrico de escoamento detectada pelos eletrodos (B) é gerada pelo movimento das cargas da dupla camada elétrica da superfície da membrana, uma vez que a mesma permanece fixa. O phmetro e condutivímetro, F e G na Figura 3.1, são responsáveis pelo monitoramento do pH e da condutividade da solução eletrolítica de alimentação.

A determinação do potencial zeta é realizada a partir do potencial de escoamento resultante utilizando a Equação de Fairbrother-Mastin (Equação 3.1):

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta P} \right) = \xi \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta \lambda_0} \left(\frac{\lambda_h R_h}{R} \right) \quad (3.1)$$

Onde $\Delta\varphi$ é a diferença de potencial elétrico de escoamento (mV), ΔP é a diferença de pressão (mbar), ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo (As/Vm), ε_r é a constante dielétrica relativa do solvente eletrolítico, ξ é o potencial zeta (mV), η é a viscosidade dinâmica do eletrólito (mPa.s), λ_0 é a condutividade da solução de alimentação (mS/m), λ_h é a condutividade uma solução referência de alta salinidade (mS/m), R_h é a resistência elétrica medida no canal de escoamento medido com a solução de alta salinidade (KCl, 100 mM) e R é a resistência elétrica medida no canal de escoamento com a solução de alimentação (HURWITZ *et al.*, 2010).

Para realização das medidas de potencial zeta, a membrana foi imersa na solução eletrolítica a ser testada por um período de 24 horas. O potencial zeta das soluções foi avaliado em função do pH (2 a 10) e em função do tempo para as análises de adsorção. Os valores de pH foram ajustados utilizando soluções de HCl e NaOH. As medidas representam a média de 4 pontos realizados em um mesmo experimento. A Tabela 3.4 apresenta as soluções empregadas no experimento.

Tabela 3.4: Soluções utilizadas no experimentos de medida de potencial zeta.

Soluções	Concentração
Tween 80	$7,5 \times 10^{-3}$ g/L + 1mM de KCl
CTAB	0,182 g/L + 1 mM de KCl
SDS	1,15 g/L + 1mM de KCl
Ramnolípídeo	0,075 g/L + 1mM de KCl

O potencial zeta da suspensão de leveduras foi realizado no equipamento ZetaPlus (Brookhaven Instrument Co.) baseado no fenômeno eletroforese. Para as medidas, uma solução de 1 mM de KCl e 50 ppm de levedura do tipo *Saccharomyces cerevisiae* foi preparada. A solução é introduzida em uma cubeta contendo eletrodos que possuem cargas opostas em suas extremidades. Durante o processo a fase aquosa fica estática, enquanto as partículas se movimentam. As partículas se movem então em direção aos eletrodos que possuem carga oposta à sua carga a uma velocidade proporcional ao campo elétrico aplicado e ao potencial zeta. Desta forma é possível determinar a mobilidade eletroforética das partículas (JOHNSON *et al*, 2018).

O potencial zeta é calculado através da equação de Smoluchowski (Equação 3.2), onde ζ é o potencial zeta da partícula, η é a viscosidade da solução, k é a condutividade do líquido, ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo, ε_r é a constante dielétrica relativa do solvente eletrolítico.

$$\zeta = \frac{k\eta}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{\Delta\varphi}{\Delta P} \quad (3.2)$$

3.3.1. Avaliação da adsorção pelo potencial zeta

Os testes de adsorção foram realizados a fim de saber como ocorrem as interações físicas entre a superfície da membrana e os surfactantes, assim como inferir a quantidade de surfactante necessária para realizar os experimentos de recobrimento da superfície da membrana. Para isso utilizou-se o equipamento SurPass (Annton Paar,

Áustria) uma vez que a adsorção é quantificada de forma indireta através da análise de mudanças na magnitude do potencial zeta na superfície da membrana, à medida que aumenta a concentração de surfactante no meio eletrolítico.

O procedimento experimental é muito similar aos descritos anteriormente para os testes de potencial zeta. A membrana foi colocada em uma solução de KCl 1 mM por um período de 24 horas antes do teste. Soluções padrão dos surfactantes foram preparadas e uma quantidade previamente definida era diluída no sistema e sua nova concentração era calculada e o potencial zeta novamente medido. A densidade de adsorção para cada tipo de surfactante foi determinada a partir das Equações 2.7 a 2.10.

3.4. Hidrofilicidade

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com o auxílio do equipamento goniômetro (Dataphysics). A Figura 3.2 apresenta um esquema representativo do aparato experimental. Amostras dos diferentes tipos de membrana (com e sem recobrimento com surfactantes) foram preparadas e secas a temperatura ambiente durante as 24 horas que antecederam ao teste. A membrana foi então fixada em uma superfície plana. Uma gota de volume igual a 1 μ L de água ultrapura é depositada sobre a membrana e a imagem é registrada por uma câmera. O software utilizado para a realização do experimento é o SCA e o método *sessile drop* é o escolhido para aferir do valor do ângulo de contato, baseando-se na Equação de *Young-Laplace*.

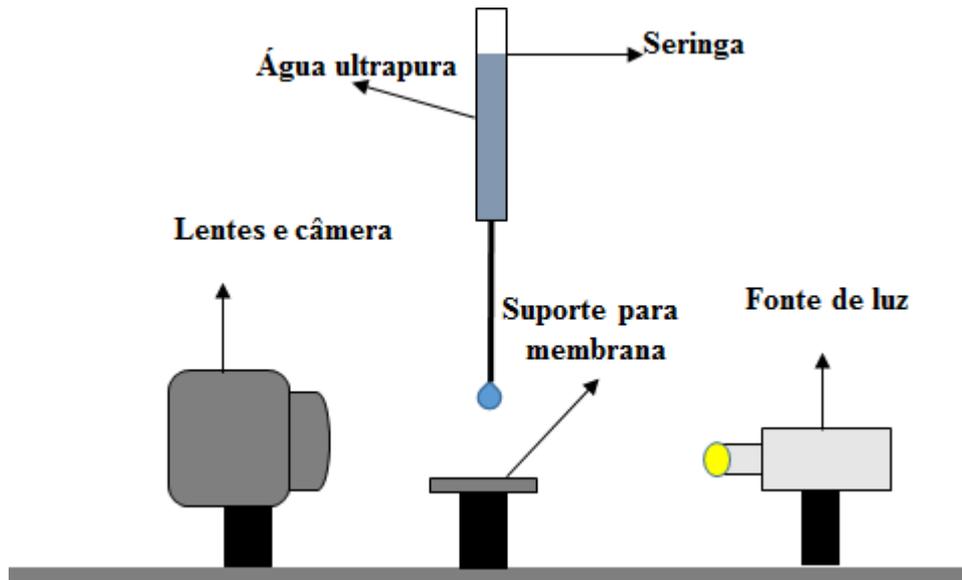


Figura 3.2:Esquema representativo do equipamento goniômetro empregado nas medidas de ângulo de contato das membranas antes e após o recobrimento com surfactantes e biosurfactante (Fonte: Autor).

3.5. Microfiltração da suspensão de leveduras

Foram realizados testes de permeação para avaliar o desempenho da membrana de MF, baseando-se nas suas propriedades de transporte: propensão ao *fouling* e rejeição de leveduras.

3.5.1. Sistema de microfiltração em escala de bancada

O sistema de permeação é composto por uma bomba de diafragma (REMCO *industries 3300 series*, 12 v, 8 A) para recirculação da solução de alimentação, um rotâmetro (CONAUT), um manômetro (Norgren), um holotron (12 v, 7,5 A) e uma célula de aço inoxidável, de área de permeação igual a 76,98 cm². Na Figura 3.3 é apresentado um esquema do processo. Durante os testes de permeação, tanto as correntes de permeado como a de concentrado que deixavam a célula que continha a membrana retornavam ao tanque de alimentação a fim de simular um processo contínuo em que a concentração da alimentação não é alterada enquanto ocorre a microfiltração.

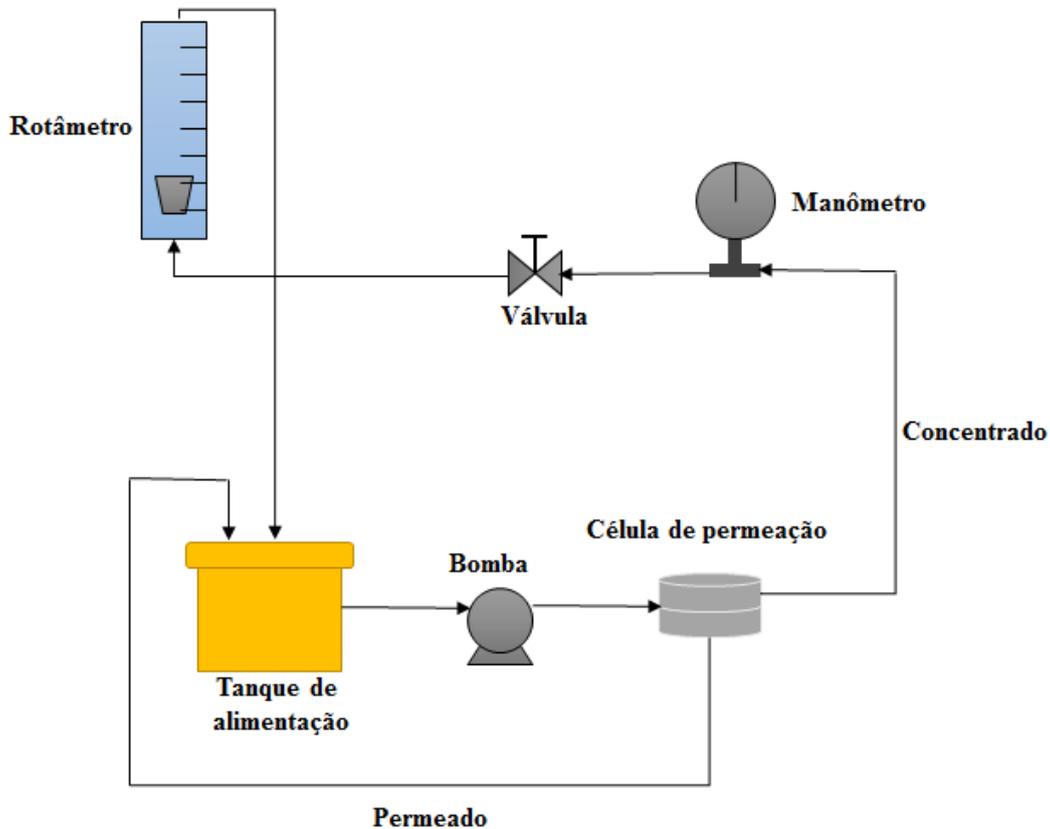


Figura 3.3: Unidade de microfiltração em escala de bancada empregada para os testes de permeabilidade hidráulica, propensão ao *fouling* e rejeição de leveduras (Fonte: Autor).

3.5.2. Compactação da membrana

Antes do início dos experimentos, a membrana de MF foi compactada. Esta compactação é realizada pela permeação de água desmineralizada através da membrana empregando a maior pressão necessária para a operação do sistema. Neste caso, os experimentos foram realizados a uma maior pressão igual a 3 bar. Esse processo é necessário, pois a membrana é um polímero e a aplicação de um escoamento a uma alta pressão utilizando um solvente puro pode causar uma deformação mecânica no material, e como consequência desse fenômeno ocorre uma queda de fluxo com o tempo (HABERT *et al*, 2006). Logo, é necessário que ocorra esse ajuste do fluxo antes para não haver diferenças entre a queda de fluxo de permeado causado pelo processo de compactação, e as apresentadas em decorrência dos fenômenos de polarização de concentração e *fouling*.

3.5.3. Recobrimento da membrana com surfactante

Para processo de adsorção do surfactante na membrana de microfiltração, primeiramente foi preparada uma solução de alimentação de 1L contendo uma concentração de duas vezes a concentração micelar crítica (CMC) do surfactante empregado no experimento. Essa solução foi filtrada pelo sistema a uma pressão de 1 bar e vazão de 30 L/h durante 30 minutos. A baixa pressão e vazão empregada para realizar esse procedimento garante que forças de cisalhamento geradas a partir do escoamento não removam as moléculas de surfactante que adsorvem na superfície da membrana e em seus poros.

3.5.4. MF da suspensão de leveduras e limpeza da membrana

Para a realização dos experimentos foram consideradas duas variáveis do processo: a pressão de operação e a vazão volumétrica. A Tabela 3.5 apresenta as condições adotadas nos experimentos. A concentração da suspensão de leveduras do tipo *Saccharomyces cerevisiae* como alimentação foi mantida constante em todos os experimentos no valor de 8 g/l.

Tabela 3.5: Condições experimentais para os testes de microfiltração.

Experimentos	Variáveis de operação	
	Pressão (bar)	Vazão (l/h)
1	3	120
2	1	30
3	1	120
4	3	30

Essa etapa consistiu em microfiltrar uma suspensão de 1,5 L de *Saccharomyces cerevisiae*. Durante o processo, a vazão de permeado era medida de minuto a minuto a fim de calcular o fluxo, de acordo com a Equação 3.3, onde v representa a vazão de permeado em L/h e A é a área de permeação da membrana em m^2 .

$$J = \frac{v}{A} \quad (3.3)$$

O processo de lavagem da membrana, depois de terminado o processo de microfiltração da suspensão de leveduras, se dava primeiramente com o escoamento de água desmineralizada pelo sistema a uma vazão de 120 L/h por um tempo de aproximadamente 20 minutos. Preparava-se então uma solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) de concentração de aproximadamente 0,01 % v/v para circular no sistema após a lavagem com água, na mesma vazão que a anterior por aproximadamente 5 minutos. Por fim, água desmineralizada era filtrada para que os resíduos de hipoclorito de sódio fossem removidos, a fim de reduzir os riscos de danos ao material da membrana, e a permeabilidade era medida e comparada com o valor obtido através da compactação.

O cálculo da rejeição da membrana foi obtido pela relação entre a turbidez da alimentação e do permeado, empregando o turbidímetro (Policontrol, modelo AP-2000). A Equação 3.4 descreve como foi calculada a rejeição da membrana, sendo a turbidez medida em unidades de NTU. O controle da turbidez foi realizado a fim de certificar que a membrana se manteve íntegra durante todos os experimentos.

$$R = 1 - \frac{\text{Turbidez}_{\text{permeado}}}{\text{Turbidez}_{\text{alimentação}}} \quad (3.4)$$

3.6. Testes de estabilidade do recobrimento

Os testes de estabilidade do recobrimento foram realizados com o objetivo de analisar a eficiência da adsorção entre os surfactantes e a membrana, ou ainda, se a membrana possui um bom desempenho de fluxo de permeado quando é exposta a um longo período de limpeza após o processo de recobrimento com o surfactante.

O procedimento experimental é muito similar ao descrito nesse capítulo para a microfiltração da suspensão de leveduras em escala de bancada. Primeiramente a membrana é compactada e em seguida recoberta pela solução de surfactante de concentração 2 vezes a CMC do surfactante a condições operacionais de pressão e vazão de 1 bar e 30 l/h, respectivamente, durante 30 minutos. Após essas etapas, água desmineralizada circulou pelo sistema durante um período de aproximadamente 72

horas. Após essa lavagem a microfiltração da suspensão de leveduras de 8g/l de concentração nas condições de pressão de 3 bar e vazão de 30 l/h foi realizada.

Como o SDS e o CTAB são surfactantes que possuem carga, a alimentação foi monitorada durante o período de circulação com água medindo-se periodicamente sua condutividade.

3.7. Estimação de parâmetros

A partir dos dados de fluxo de permeado obtidos nos experimentos de microfiltração da suspensão de leveduras foi utilizado o modelo de Hermia para avaliar a propensão ao *fouling* dos diferentes tipos de membranas utilizadas nos processos. Para isso, os dados de fluxo de permeado e tempo foram inseridos como dados de entrada para as equações 2.2 a 2.4 apresentadas no capítulo referente aos processos de incrustação em membranas. Através de um ajuste linear, realizado pelo método dos mínimos quadrados, os parâmetros K e J_0 foram estimados e seus valores comparados aos diferentes processos.

Capítulo 4 : Resultados e Discussões

4.1. Caracterização da membrana de microfiltração

A fim de analisar as interações interfaciais que ocorrem entre a superfície da membrana e os diferentes tipos de surfactantes utilizados nos processos de recobrimento, inicialmente foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR), ângulo de contato e medidas de potencial zeta para caracterizar a membrana de microfiltração selecionada para a condução dos experimentos.

4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A análise de FT-IR foi realizada com o objetivo investigar os grupos orgânicos presentes na membrana de poliamida, como os grupos carboxílicos e amina. O espectro de FT-IR é apresentado na Figura 4.1.

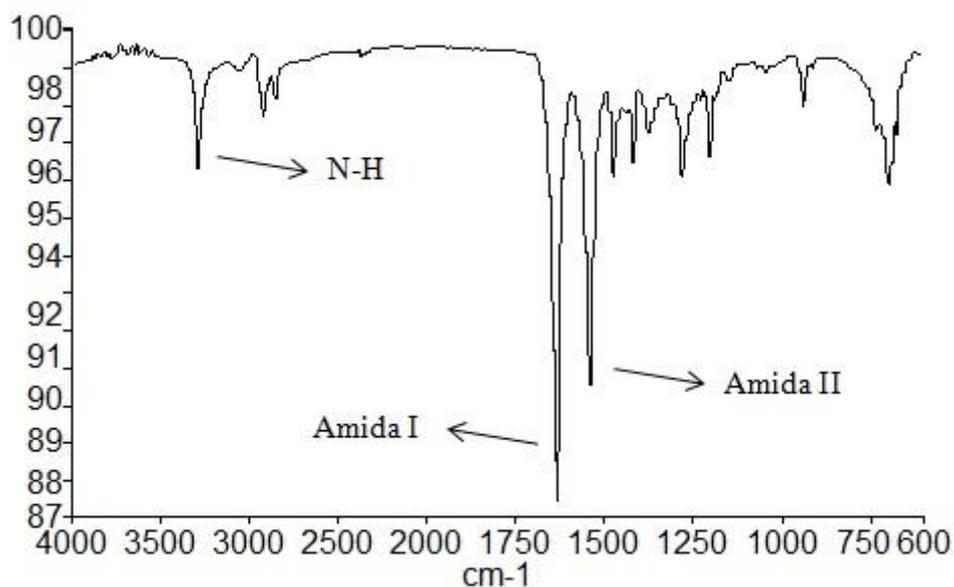


Figura 4.1: Resultados de FT-IR para a membrana comercial de Nylon.

No espectro podemos verificar a banda referente à amida I (C=O e N-H) em 1630 cm^{-1} e a banda referente à amida II em 1545 cm^{-1} , que incluem as ligações N-H e C-N. A banda de absorção próxima ao comprimento de onda igual a 3294 cm^{-1} está relacionada às vibrações do grupo N-H relacionados a ligações de hidrogênio (LINGGAWATI *et al.*, 2009; TANG *et al.*, 2009).

4.1.2. Hidrofilicidade

A partir dos resultados de ângulo de contato é possível compreender como a hidrofilicidade da superfície da membrana é controlada pela estrutura do polímero que a forma. Desta forma, é possível compreender como ligações de hidrogênio/interações eletrostáticas com moléculas de água e os grupos funcionais definem o comportamento hidrofílico ou hidrofóbico de um material.

A Figura 4.2 apresenta a imagem do ângulo de contato de uma gota de água ultrapura sobre a membrana de microfiltração testada. O ângulo de contato medido foi de $56,86 \pm 2,51^\circ$. Conforme observado na análise de FT-IR, a superfície de poliamida da membrana de MF avaliada possui grupos carboxílicos (COOH) e grupos amina (NH₂). Como resultado, há uma forte interação por ligações de hidrogênio entre a água e estes grupos, caracterizando a membrana como hidrofílica (LI *et al.*, 2013). Esta característica possibilita a aplicação desta membrana em larga escala em processos de tratamento de água e clarificação de soluções em geral.



Figura 4.2: Imagem do ângulo de contato da água ultrapura sobre a membrana de microfiltração.

4.1.3. Potencial zeta

A Figura 4.3 apresenta os valores de potencial zeta da membrana em função do pH da solução padrão de KCl de concentração 1mM. O pH da solução foi variado entre 2 e 10, partindo-se do valor de pH mais básico para o mais ácido, utilizando para isso foram utilizadas soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

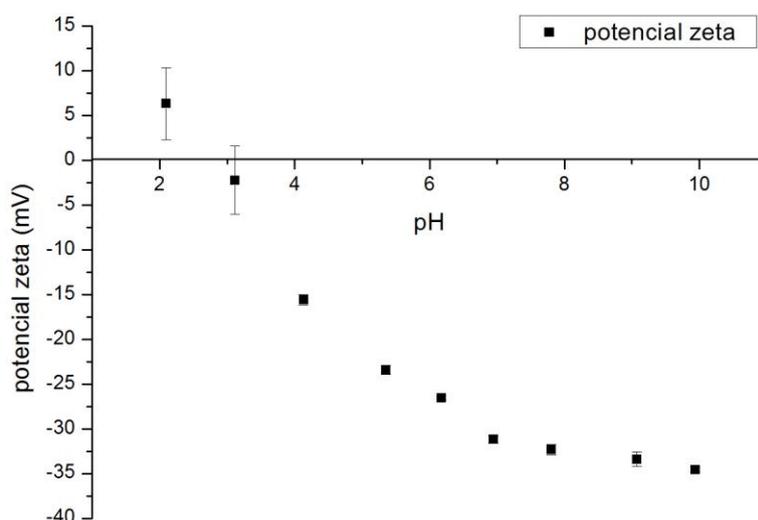


Figura 4.3: Potencial zeta da membrana comercial de poliamida.

A partir do comportamento do potencial zeta é possível observar que a membrana apresenta carga negativa na maior parte da faixa de pH analisada. A membrana de poliamida apresentou o ponto isoelétrico em torno do pH 3. A poliamida apresenta em sua estrutura molecular os grupos carboxílicos (-COOH) e grupo amina (-NH₂). Em valores de pH acima do ponto isoelétrico, o meio aquoso está levemente ácido/básico, que faz com que ocorra a desprotonação dos grupos -COOH, deixando-os com carga negativa (-COO⁻). Já para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico ocorre a protonação dos grupos amina (-NH₃⁺), devido à alta disponibilidade de íons H⁺ pelo meio altamente ácido, resultando em uma membrana com uma superfície com cargas positivas (ELIMELECH *et al.*, 1994, NICOLINI *et al.*, 2016). As Equações de

dissociação dos grupos orgânicos presentes na estrutura da membrana são apresentadas pelas Equações 4.1 e 4.2.



Em um pH elevado, a dissociação dos grupos carboxílicos tende a ser completa. Desta forma, não há um aumento em valor absoluto do potencial zeta.

4.2. Caracterização da adsorção de surfactantes na superfície da membrana de MF

Após o processo de recobrimento da membrana com os diferentes tipos de surfactantes, foram realizadas as caracterizações superficiais de ângulo de contato, potencial zeta e densidade de adsorção a fim de avaliar os mecanismos envolvidos nos processos de recobrimento.

4.2.1. Ângulo de contato

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores de ângulo de contato para a membrana de poliamida antes e após o recobrimento com diferentes tipos de surfactante. Os valores de ângulo de contato para a superfície da membrana antes e após adsorção do SDS, CTAB, Tween 80 e ramnolípídeo foram iguais a $56,86 \pm 2,51^\circ$, $36,6 \pm 1,40^\circ$, $31,76 \pm 2,09^\circ$, $47,23 \pm 1,32^\circ$ e $87,02 \pm 0,85^\circ$, respectivamente. Na Figura 4.4 são apresentadas as imagens das gotas de água ultrapura formada na superfície das diferentes membranas. Nota-se uma diferença na molhabilidade do material recoberto por diferentes tipos de surfactantes.

Tabela 4.1: Ângulos de contato para as membranas sem e recobertas com diferentes tipos de surfactante.

	Membrana sem o recobrimento com surfactante	CTAB	SDS	Ramnolípídeo	Tween 80
Ângulo de contato	56,86±2,51°	36,6±1,40°	31,76±2,09°	87,02±0,85°	47,23±1,32°

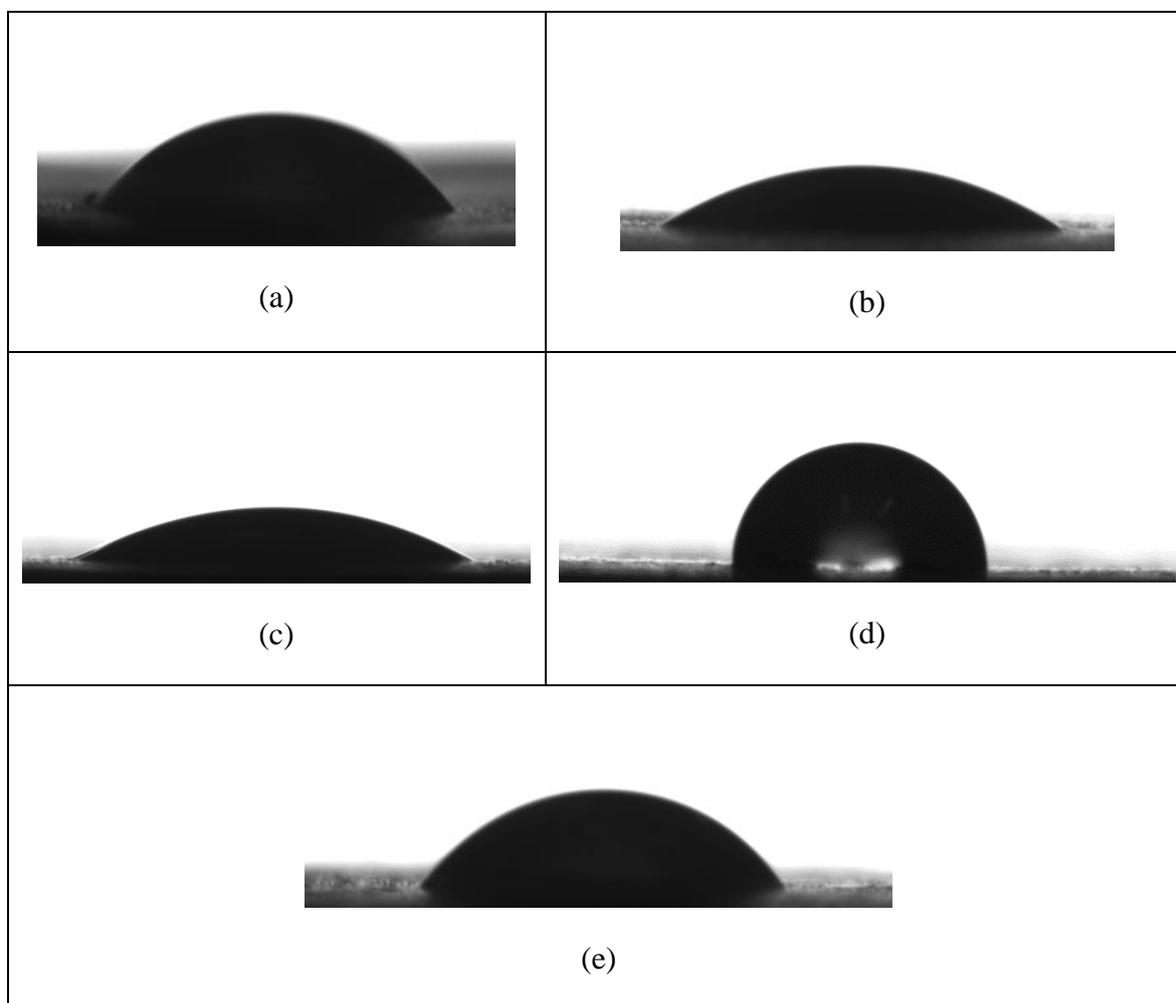


Figura 4.4:Imagens de medida de ângulo de contato realizado em membrana: a) sem recobrimento com surfactante; b) recoberta por CTAB; c) SDS; d) Ramnolípídeo; e) Tween 80.

De acordo com os resultados, os surfactantes CTAB e SDS promoveram os maiores aumentos da hidroflicidade na superfície da membrana. Isso é resultado da orientação de sua parte hidrofílica para o *bulk* quando o processo de adsorção física ocorre entre as moléculas de surfactante e a membrana. A adsorção do surfactante Tween 80 também aumentou a hidroflicidade, mas em menor grau. Para surfactantes não-iônicos, como o Tween 80, a adsorção é influenciada por interações de van der

Waals, principalmente hidrofóbicas entre sua cauda e a superfície da membrana. No entanto, para o Tween 80, também parece haver uma forte atração entre o grupo hidrofílico e a superfície hidrofílica da membrana de poliamida, dada a presença de grupos carboxílicos no pH da análise (PARIA & KHILAR, 2004; BOUSSU *et al.*, 2007). A Figura 4.5 apresenta ilustra isto.

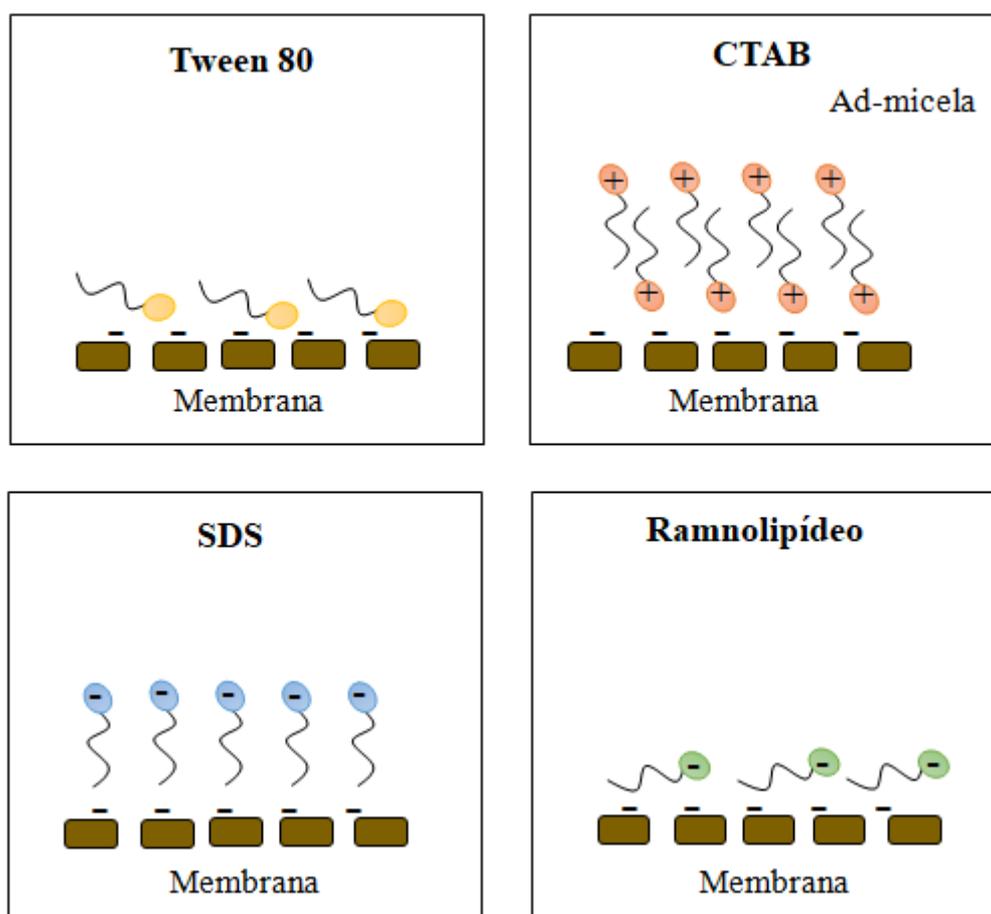


Figura 4.5: Orientação do Tween 80, CTAB, SDS e biossurfactante na superfície da membrana após a adsorção dos mesmos. No teste de adsorção foi empregada uma solução duas vezes a CMC.

Para os surfactantes iônicos SDS e CTAB, as interações eletrostáticas desempenham um papel importante na adsorção. O aumento da hidrofilicidade para o SDS e CTAB após a adsorção, pode ser explicado por interações eletrostáticas repulsivas e atrativas, respectivamente, com a superfície da membrana. Para o SDS, isto implica que as caudas hidrofóbicas das moléculas de surfactante estão orientadas para a superfície da membrana e que as cabeças hidrofílicas (carregadas negativamente) estão orientadas para a fase aquosa, o que resulta numa superfície de membrana mais

hidrofílica. Para o CTAB, seria esperado que as cabeças hidrofílicas carregadas positivamente estivessem orientadas para a superfície da membrana carregada negativamente e resultassem numa superfície mais hidrofóbica. No entanto, a Figura 4.4 indica que a superfície se torna mais hidrofílica. Isso pode ser explicado pelo conceito de ad-micela. As ad-micelas são agregados bidimensionais que se formam na interface sólido/solução acima de alguma concentração ad-micelar crítica, que é próxima a CMC (PARIA & KHILAR, 2004).

O uso de surfactantes para o recobrimento de superfícies altera a tensão superficial entre o líquido e o ar e a tensão interfacial entre a membrana e a gota de água, dependendo da orientação na qual essas moléculas adsorvem na superfície. A hidrofilição de superfícies reduz a tensão superficial entre o sólido e o líquido e aumenta a tensão interfacial entre o sólido e o gás (HOLMBERG *et al.*, 2003). Na Figura 4.6 é apresentado um modelo de hidrofilição da superfície.

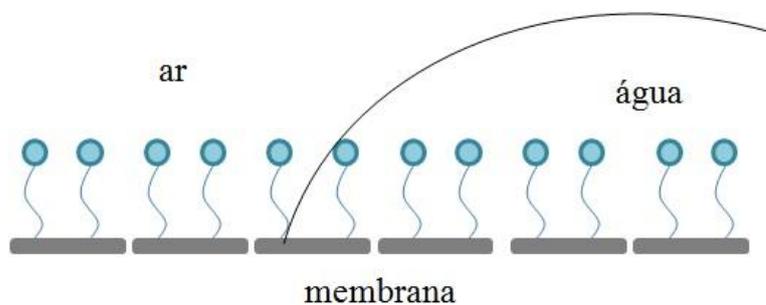


Figura 4.6: Modelo de hidrofilição da membrana a partir da orientação das moléculas de surfactante.

Por outro lado, a membrana recoberta com o biosurfactante apresentou um comportamento de caráter hidrofóbico em relação à membrana sem recobrimento. Uma possível explicação para isso poderia ser que as moléculas do biosurfactante estejam dispostas paralelamente à superfície da membrana, de modo que ocorram máximas interações entre as caudas hidrofóbicas e a superfície da membrana. Efeito semelhante foi observado por Jonsson *et al.* (1997) e Boussu *et al.* (2007) avaliando a adsorção de surfactante aniônico em membranas de polietersulfona. Além disso, o ramnolípideo utilizado apresenta relativa baixa pureza. Uma vez que seu processo de purificação é ainda pouco conhecido, outros componentes do metabolismo bacteriano podem estar presentes e adsorver na superfície da membrana aumentando também hidrofobicidade.

A hidrofobização da superfície sólida aumenta a tensão superficial entre o líquido e a superfície e diminui entre a superfície e o gás (HOLMBERG *et al.*, 2003). Na Figura 4.7 é apresentado um desenho esquemático de hidrofobização de superfície.

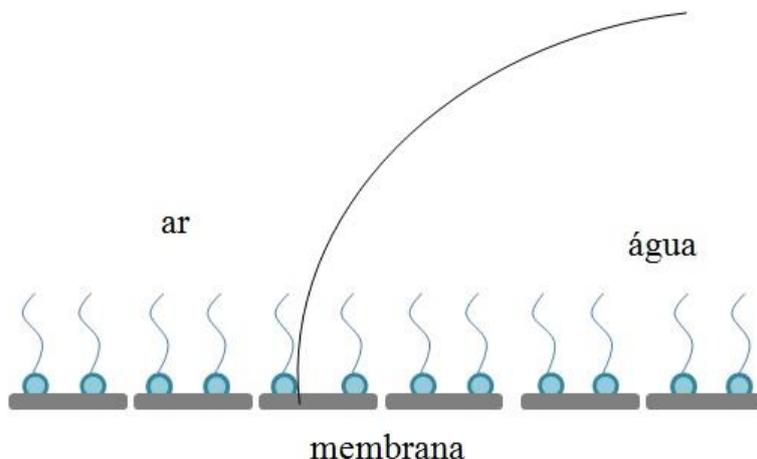


Figura 4.7: Modelo de hidrofobização da membrana a partir da orientação das moléculas de surfactante.

4.2.2. Potencial zeta

Medidas de potencial zeta foram realizadas nas membranas adsorvidas com os diferentes surfactantes. Para as medidas, empregou-se uma solução de KCl 1 mM e 0,5 vezes a concentração micelar crítica dos surfactantes utilizado na análise. A concentração de surfactante escolhida para realizar as medidas foi determinada levando em consideração a baixa formação de espumas, uma vez que sua formação durante a análise dificulta a operação do equipamento.

Na Figura 4.8 são apresentados os resultados para as medidas de potencial zeta nas membranas recobertas com SDS, CTAB, Tween80 e ramnolipídeo.

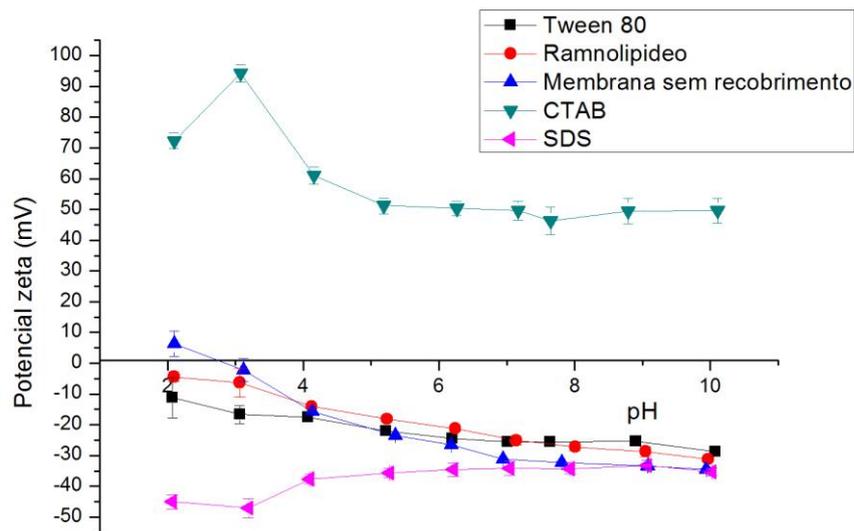


Figura 4.8: Resultado do potencial zeta para a membrana de poliamida virgem e adsorvida com Tween 80, ramnolípideo, CTAB e SDS. No teste a membrana foi mantida em contato com a solução na concentração de 0,5 vezes a CMC.

A partir dos resultados é possível observar que as membranas adsorvidas não apresentaram ponto isoelétrico (p.i.), o que já é um indicativo da mudança superficial da membrana pela adsorção dos surfactantes e biosurfactante.

Para o Tween 80, abaixo do p.i. observa-se que a membrana possui potencial zeta negativo. Sis e Birinci (2009) explica que este comportamento para surfactantes não iônicos pode ocorrer dado sua capacidade de deslocar a posição do plano de cisalhamento para longe da superfície como resultado da formação de uma camada de surfactante adsorvido. A adsorção se dá principalmente entre os grupos polioxietileno hidrofílicos e a superfície hidrofílica da poliamida, com uma leve inclinação da molécula (PARIA e KHILAR, 2004). Para valores de pH maiores que 6, a magnitude dos valores de potencial zeta é maior em relação aos resultados para as análises sem o uso de surfactante Tween 80. Por se tratar de um surfactante não aniônico, sua adsorção na superfície da membrana pode blindar as cargas superficiais, resultando em uma menor densidade de cargas negativas na superfície. Observe a Figura 4.9.

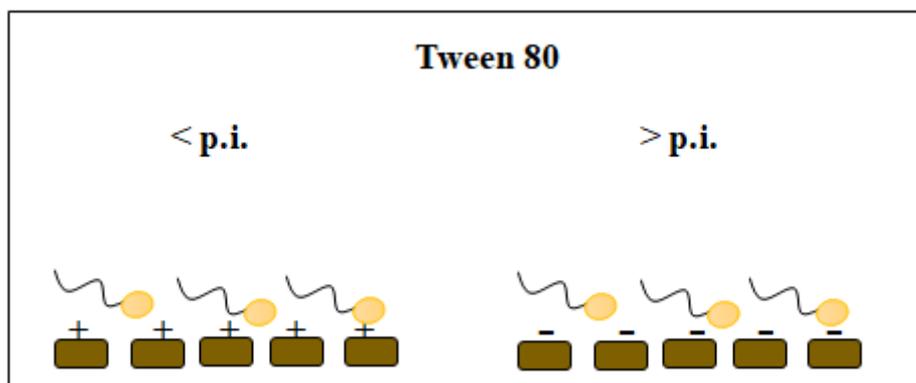


Figura 4.9: Ilustração do mecanismo de adsorção do Tween 80 em função do ponto isoelétrico (p.i.) da membrana de poliamida.

A adsorção de CTAB tem capacidade de inverter o potencial zeta da membrana praticamente toda extensão de pH analisada. A superfície da membrana apresentou carga positiva para todos os valores de potencial zeta medidos, podendo ser resultado da alta adsorção das moléculas de surfactante com carga positiva na superfície da membrana. Vale destacar que para valores de pH abaixo de 3 há um decaimento nos valores de carga superficial da membrana, ou seja, a membrana torna-se menos positiva. Essa queda pode ser resultado da repulsão eletrostática entre as moléculas de CTAB e a carga superficial da membrana que para essa faixa de pH apresenta carga positiva. Conforme a Figura 4.10, abaixo do p.i. quando a membrana é carregada positivamente, a adsorção do CTAB é devido a interações hidrofóbicas, e a membrana adquire um potencial zeta positivo. Conforme aumenta o pH, os grupos carboxílicos superficiais da membrana desprotonam e conferem a mesma carga negativa. Desta forma, a adsorção se dá principalmente pela interação eletrostática com a carga positiva das moléculas de CTAB. Efeito semelhante foi observado por Childress e Elimelech (2000) no estudo da adsorção do surfactante catiônico DTAB em membranas de nanofiltração de poliamida.

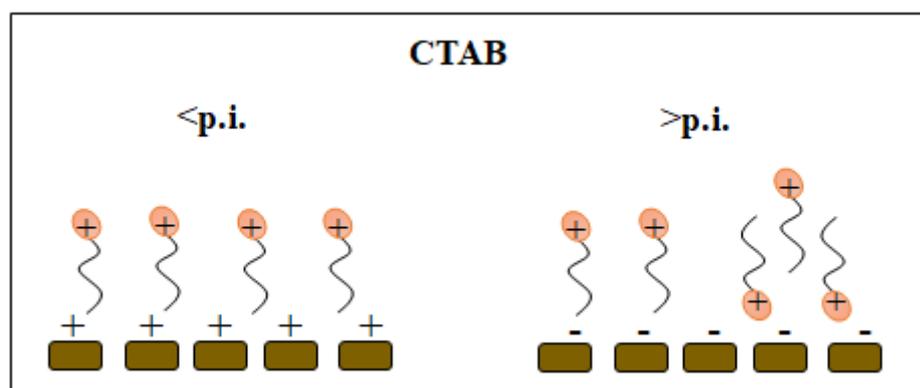


Figura 4.10: Ilustração do mecanismo de adsorção do CTAB em função do ponto isoelétrico (p.i.) da membrana de poliamida.

No caso do SDS, por ser um surfactante com carga negativa e apresentar alta pureza, a queda acentuada da carga superficial em pH abaixo do p.i. pode ser resultado da alta disponibilidade de sítios para a adsorção dessas moléculas. Esse fenômeno ocorre, pois interações eletrostáticas atrativas entre os íons H^+ , presentes em alta concentração na superfície da membrana, e as moléculas de SDS, são responsáveis pela adsorção das moléculas de surfactante na superfície da membrana, dessa forma, reduzindo o valor de potencial zeta da superfície. Em pH abaixo do p.i., diferente do CTAB, a adsorção do surfactante SDS se dá por atração eletrostática entre a cabeça polar carregada negativamente da molécula e a superfície da membrana levemente positiva. Como há um aumento na magnitude do potencial zeta negativo, as moléculas de SDS podem estar se associando umas com as outras por interações hidrofóbicas entre as suas caudas apolares, formando hemimicelas (CHILDRESS e ELIMELECH, 2000). A formação de hemimicelas é possível, já que ocorre em concentrações abaixo da CMC. Em pH acima do p.i. a membrana possui carga negativa e a adsorção ocorre devido as interações hidrofóbicas, como pode ser visto na Figura 4.11.

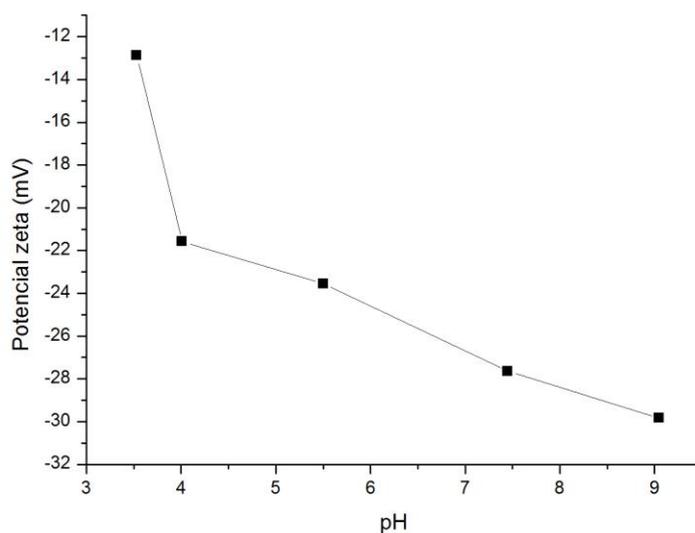


Figura 4.13: Potencial zeta da suspensão de leveduras.

4.2.3. Densidade de adsorção

Nas Figuras 4.14 a 4.17 são apresentados os resultados da estimativa da densidade de adsorção dos surfactantes e biossurfactante na membrana de poliamida. Esses dados foram gerados a partir variações nas medidas de potencial zeta com o aumento da concentração de surfactante no meio. A partir das Equações 2.7 a 2.10 foi possível calcular a densidade de adsorção desses surfactantes, ou seja, a quantidade em mols dessas moléculas adsorvidas por área de membrana.

O processo de adsorção do SDS na superfície da membrana se dá pelo mecanismo de troca iônica, uma vez que ambos possuem a mesma carga. Inicialmente, um aumento de potencial zeta pode estar relacionado a uma blindagem das cargas da membrana pelas moléculas de SDS em concentração baixas. Durante o experimento a concentração do *bulk* não atinge o valor da CMC do surfactante, no entanto, o mecanismo de troca iônica faz com que a concentração de moléculas de surfactante próximas à superfície seja maior do que a concentração presente no *bulk* da solução. Conseqüentemente, esse processo induz o processo de formação de micelas em uma concentração abaixo da CMC do surfactante (BOUSSU *et al.*, 2007; HOLMBERG *et al.*, 2003). Como a membrana e o surfactante apresentam a mesma carga, a interação entre sua parte hidrofílica e a superfície é menor do que a interação entre as estruturas

hidrofóbicas dos surfactantes, como visto anteriormente. Dessa forma, hemimicelas se formam na estrutura da membrana, como já abordado no item 2.5.1. Nessa região ocorre um acentuado aumento de SDS na superfície da membrana. Na Figura 4.14 é apresentado os resultados.

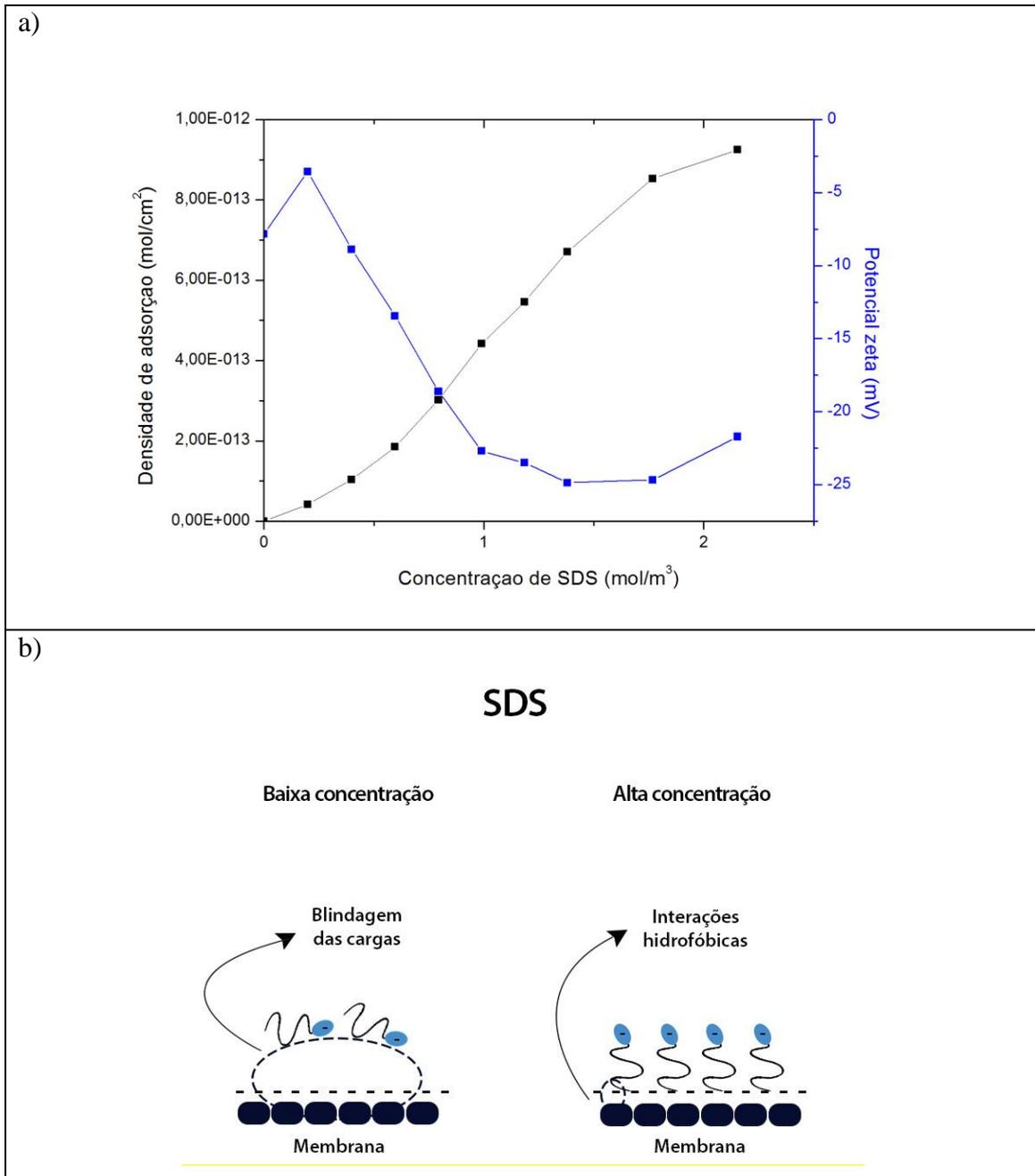


Figura 4.14:a) Densidade de adsorção de SDS na superfície da membrana; b) Desenho esquemático da interação entre o surfactante e a membrana.

Como esperado, a adsorção do ramnolipídeo aumenta a densidade de cargas negativas na superfície da membrana à medida que se aumenta a concentração de

moléculas. Comparando com os valores de densidade de adsorção do SDS, observa-se uma redução nestes valores, conforme mostrado na Figura 4.15. Este resultado corrobora os resultados observados em ângulo de contato e potencial zeta, de que as interações hidrofóbicas são muito dominantes nesse processo.

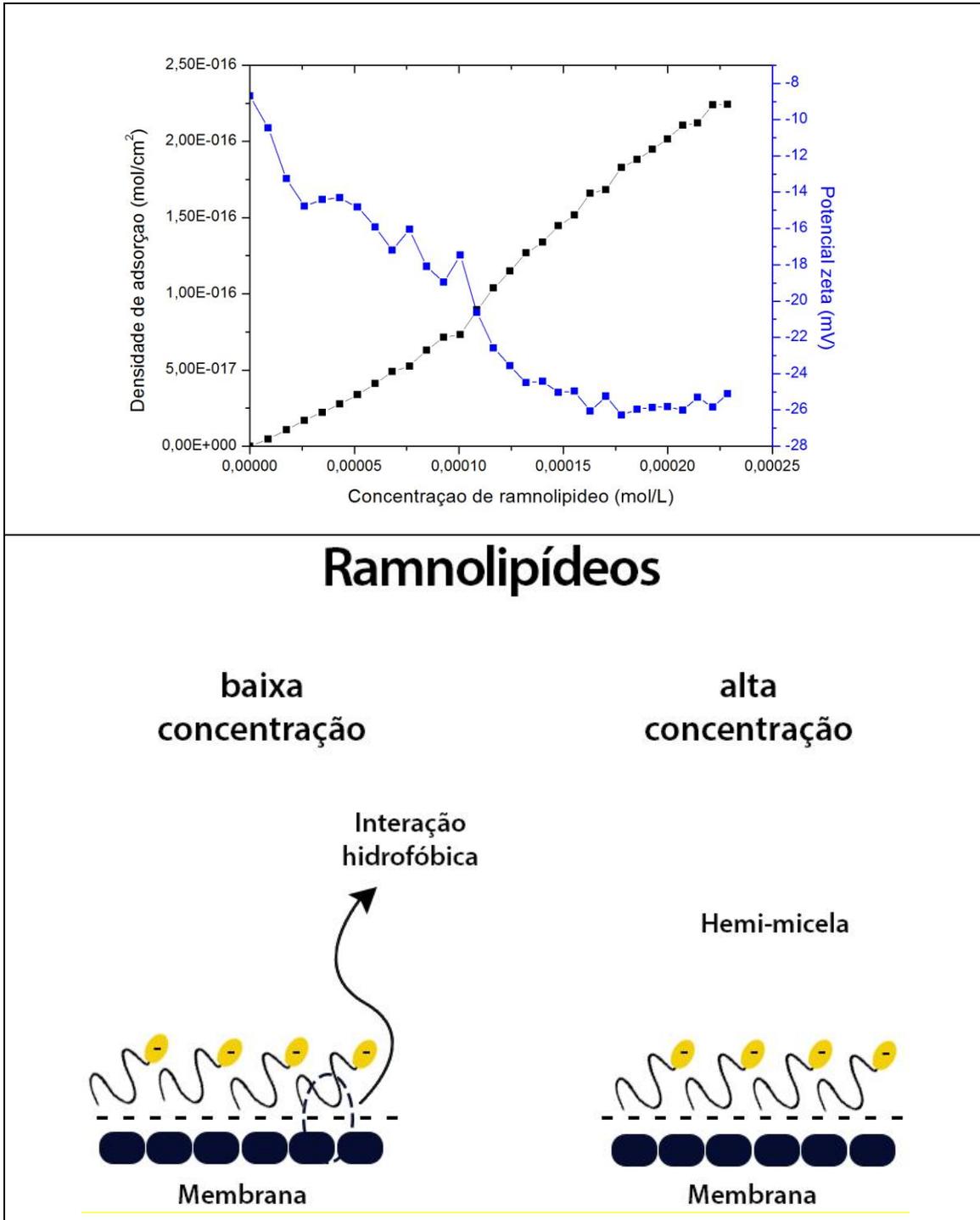


Figura 4.15:a) Densidade de adsorção de ramnolipídeo na superfície da membrana; b) Desenho esquemático da interação entre o surfactante e a membrana.

A Figura 4.16 apresenta as variações na densidade de adsorção de CTAB frente a um aumento de sua concentração na superfície da membrana. Inicialmente, até atingir uma concentração de aproximadamente $0,6 \text{ mols/m}^3$, o aumento da adsorção do surfactante na superfície ocorre de forma mais branda. A atração eletrostática entre a superfície da membrana e o surfactante ocorre de forma prioritária, uma vez que a parte polar do surfactante e a membrana apresentam cargas opostas (XU *et al.*, 2015; BOUSSU *et al.*, 2007). Sendo assim, a adsorção ocorre com a parte hidrofílica do surfactante direcionada para a superfície da membrana.

Em concentrações acima de $0,6 \text{ mols/m}^3$ até atingir um valor máximo de densidade de moléculas em sua superfície em uma concentração de aproximadamente $1,4 \text{ mols/m}^3$ ocorre um acentuado aumento da adsorção dessas moléculas na superfície da membrana. Esse efeito é resultado da interação ente as moléculas de surfactante, uma vez que eles se organizam em estruturas em que há interação entre a cauda hidrofóbica das moléculas expondo sua parte hidrofílica para o bulk da solução. Por apresentar carga contrária à superfície, o CTAB é que possui uma maior densidade de adsorção em relação aos demais surfactantes analisados neste trabalho. Em concentrações de surfactante superiores a $1,4 \text{ mols/m}^3$ ocorre uma dessorção das moléculas da superfície uma vez que a mesma atinge sua saturação máxima na superfície.

Em sua pesquisa, Boussu *et al* (2007) realizou a adsorção de diferentes tipos de surfactantes em membranas de nanofiltração de poliamida e apresentou como resultado uma maior densidade de adsorção de cetrimida, um surfactante também carregado positivamente.

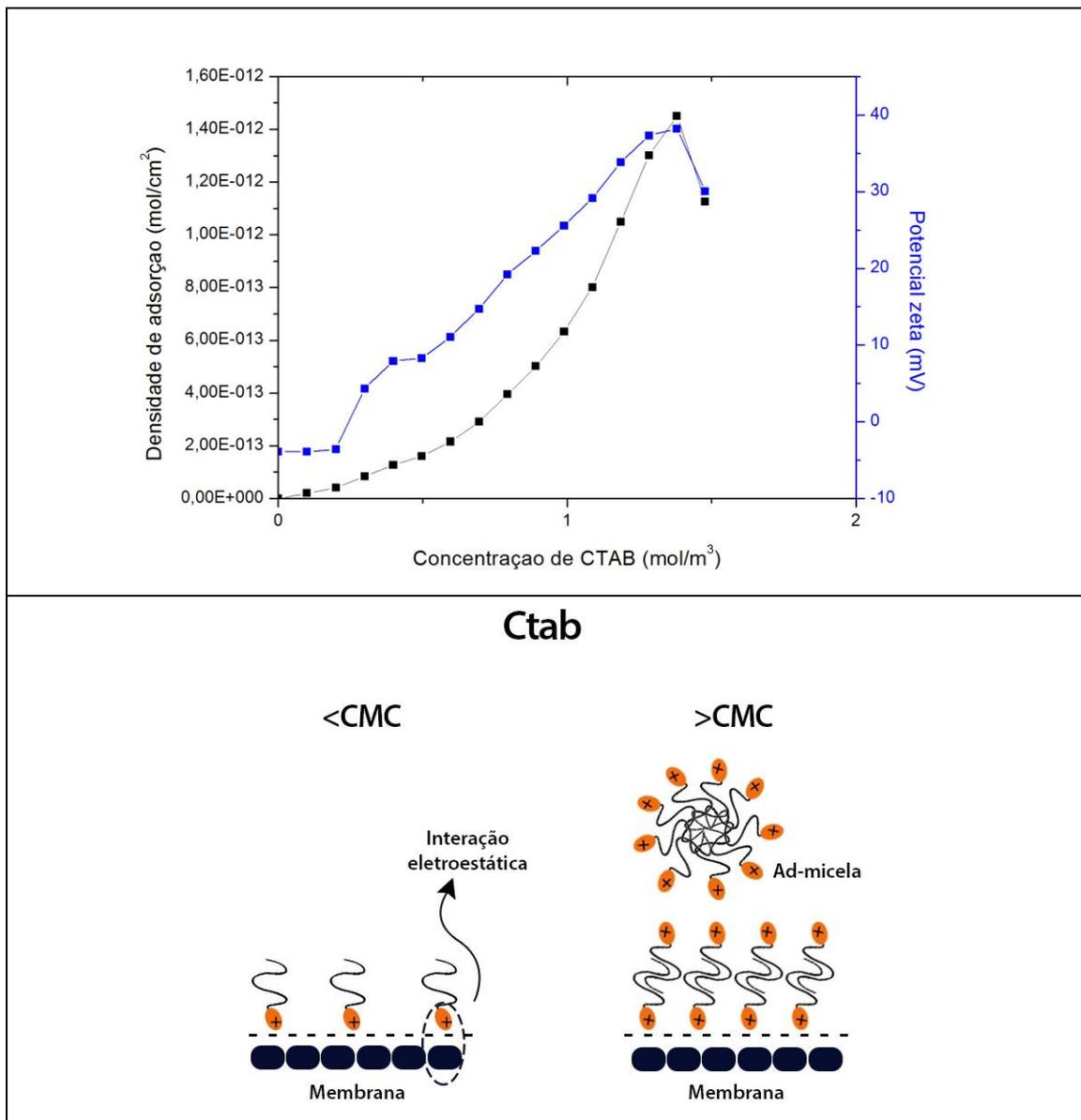


Figura 4.16:a) Densidade de adsorção de CTAB na superfície da membrana; b) Desenho esquemático da interação entre o surfactante e a membrana.

A Figura 4.17 apresenta o resultado para a densidade de adsorção na superfície da membrana utilizando o surfactante Tween 80. Para esse caso, a presença de um surfactante sem carga na superfície da membrana pode comprimir a dupla camada elétrica e blindar as cargas negativas. Segundo BOUSSU *et al.* (2007), em surfactantes sem carga, a adsorção é influenciada majoritariamente por interações hidrofóbicas, do que por interações eletrostáticas. Nesse caso, a concentração de surfactante na superfície da membrana é três vezes maior que sua CMC, uma vez que essa possui um baixo valor quando comparado aos demais surfactantes utilizados no estudo. Dessa forma, uma vez que sua concentração é muito alta, micelas são formadas na superfície da membrana no

intuito de reorganizar a estrutura da molécula, pois sua parte hidrofóbica encontra-se energeticamente desfavorável em relação a solução aquosa na qual está presente, expondo sua estrutura hidrofílica para a solução.

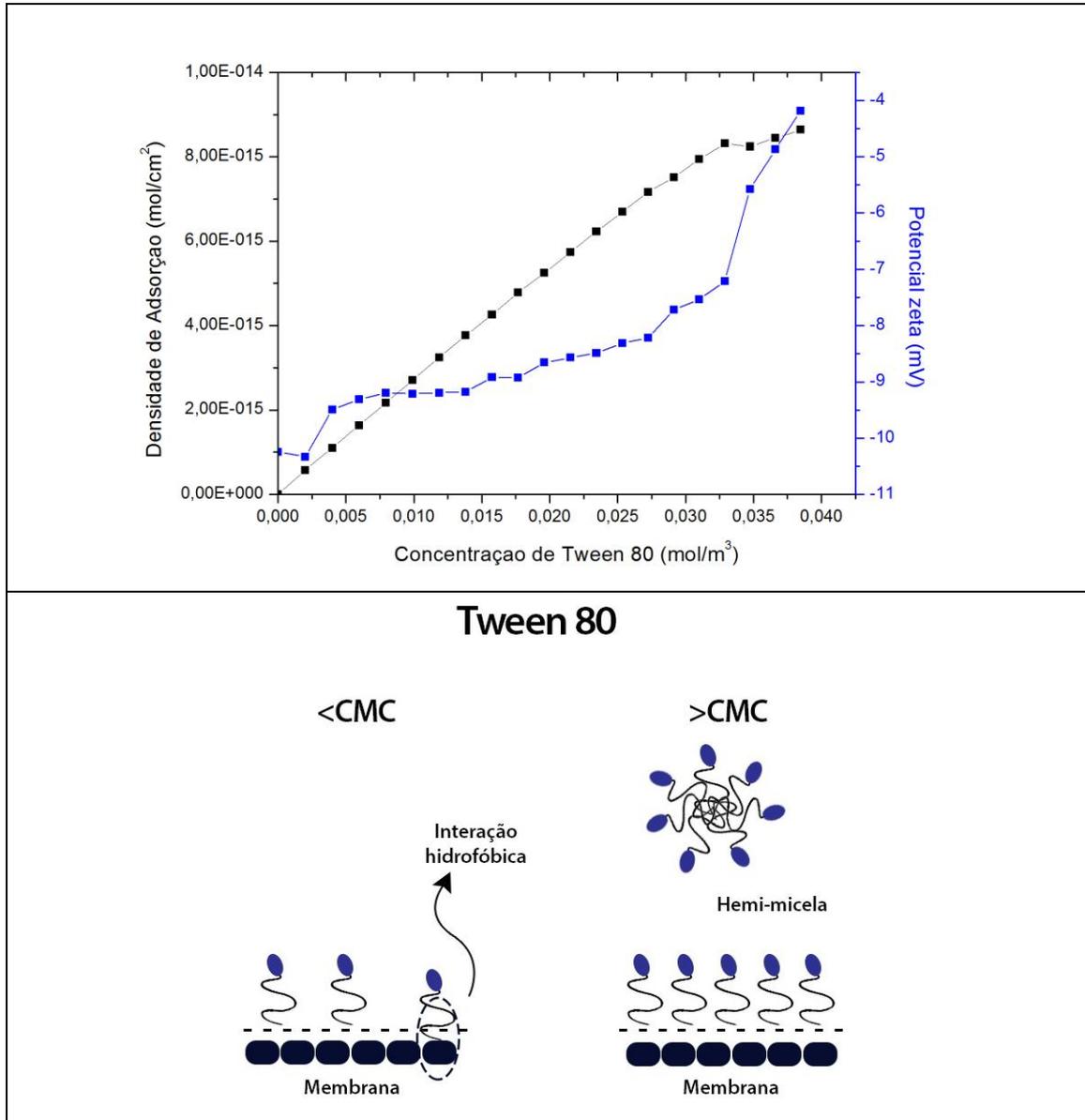


Figura 4.17:a) Densidade de adsorção de Tween 80 na superfície da membrana; b) Desenho esquemático da interação entre o surfactante e a membrana.

4.3. Microfiltração de suspensões de leveduras

As caracterizações superficiais nas membranas com e sem recobrimento com os surfactantes permitiram avaliar de forma mais abrangente, assim como embasar de maneira mais concreta a interpretação dos dados experimentais obtidos a partir dos

processos de microfiltração. Em todos os processos, o fluxo de permeado foi calculado de acordo com a Equação 3.3.

Na Figura 4.18 são apresentados os dados experimentais para os processos de microfiltração nos quais não houve o recobrimento da membrana com os surfactantes. São apresentados resultados para todas as condições operacionais empregadas.

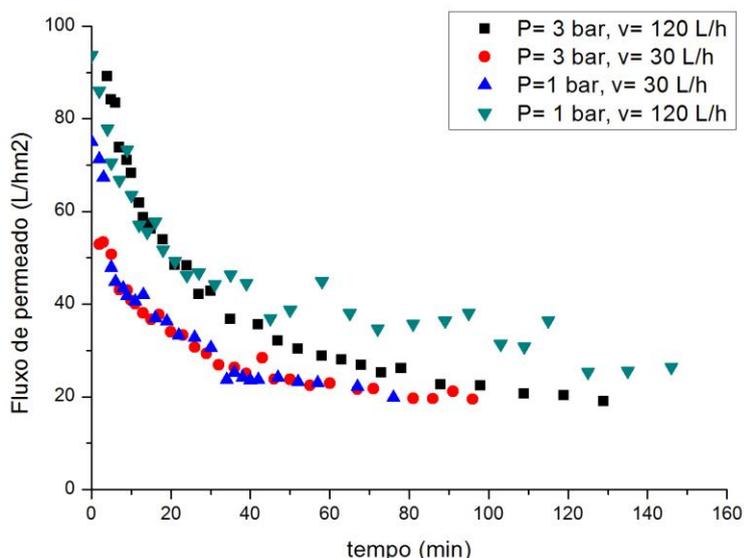


Figura 4.18: Fluxo de permeado dos processos de microfiltração de leveduras em diferentes condições operacionais de pressão e vazão volumétrica.

As análises dos dados experimentais nos processos de microfiltração sem o recobrimento prévio com surfactante indicam que maiores fluxos podem ser obtidos em condições que desfavorecem a ocorrência de incrustações como a de vazão igual a 120 L/h e pressão igual a 1 bar. O fluxo obtido para essa condição operacional foi igual a 44,98 L/hm² para um tempo de experimento de aproximadamente 1 hora. Esse resultado ocorre, pois altas vazões, em um escoamento no modo *cross-flow*, são responsáveis pelo arraste de materiais particulados aderidos na superfície da membrana, evitando seu acúmulo, e, além disso, a aplicação de uma baixa pressão reduz o efeito causado pela compactação da camada de torta, promovendo a formação uma camada de incrustação menos densa.

Comparando os resultados dos experimentos realizados em outras condições operacionais para um tempo de experimento de aproximadamente 1 hora, os processos que apresentaram desempenhos inferiores foram os que empregaram a vazão

volumétrica igual a 30 L/h, obtendo resultados de fluxo de permeado de 23,00 L/hm², e 22,90 L/hm², nas pressões iguais a 1 e 3 bar, respectivamente. O processo que ocorreu em condições de pressão e vazão iguais a 3 bar e 120 L/h obteve um valor de fluxo de permeado intermediário, que pode ser resultado de um balanceamento entre a compactação da camada de torta resultado da alta pressão, e a alta vazão responsável pelo arraste da levedura.

Nas Figuras 4.19 a 4.22 são apresentados os resultados de fluxo de permeado nos processos que foram utilizadas membranas recobertas com os diferentes tipos de surfactante. Para a condição operacional de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 30 L/h, os dados experimentais de fluxo de permeado são mostrados na Figura 4.19. O emprego dos processos de recobrimento da membrana aumentam os fluxos de permeado em todos os cenários. No caso do processo abaixo, fixando novamente um tempo de experimento de aproximadamente 1 hora, a adsorção do CTAB promoveu um melhor desempenho no fluxo de permeado apresentando um valor igual a 35,94 L/hm², o que representa um aumento de 56,94% em relação à membrana original. As membranas recobertas com SDS, Tween 80 e ramnolípídeo obtiveram fluxos iguais a 25,62 L/hm², 28,17 L/hm² e 27,95 L/hm², o que equivale a um aumento de 11,9, 23,0 e 22,0%, respectivamente, em relação à membrana sem recobrimento.

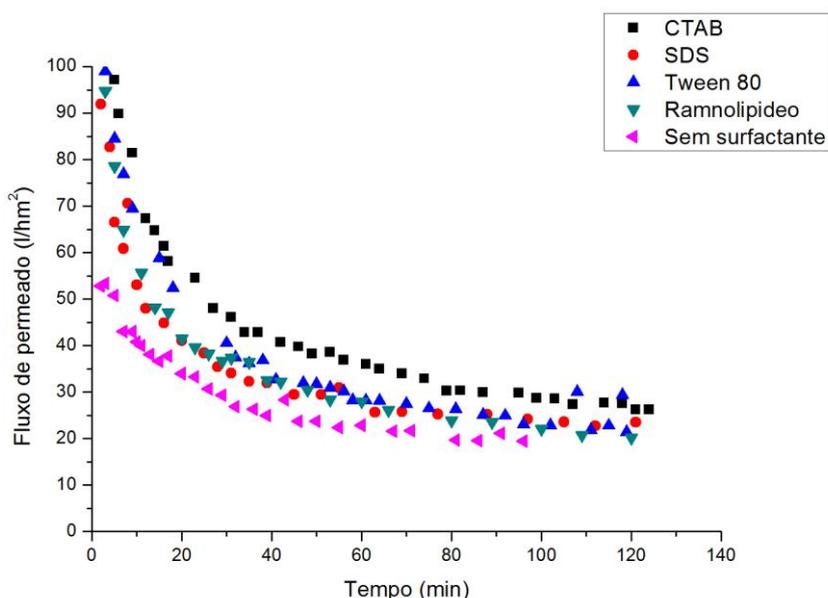


Figura 4.19: Fluxo de permeado das membranas de microfiltração recobertas com os surfactantes e ramnolípídeo nas condições operacionais de pressão= 3 bar e vazão=30 L/h.

Na Figura 4.20 são apresentados os dados de queda de fluxo para as condições operacionais de pressão e vazão iguais a 3 bar e 120 L/h. Para um tempo de experimento de 1 hora a membrana recoberta com CTAB e Tween 80 apresentaram desempenhos similares, obtendo fluxos de permeado iguais a 45,37 e 45,83 L/hm², respectivamente. Em relação à membrana original, esse valor representa um aumento de 58,74% para a membrana recoberta com Tween 80 e de 57,15% para a membrana recoberta com CTAB. O emprego do SDS e do ramnolípídeo também gerou bons resultados de fluxo, com aumentos de 52,2% e 42,5%, respectivamente.

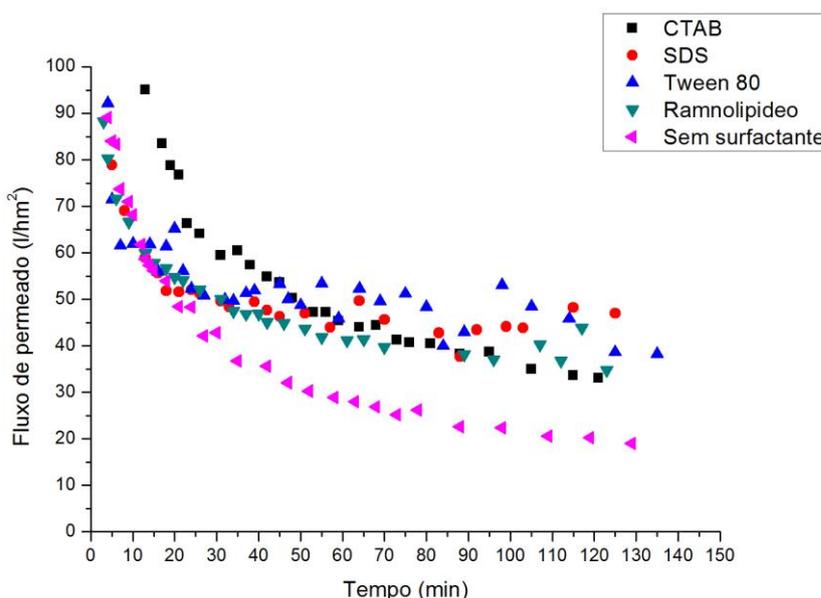


Figura 4.20: Fluxo de permeado das membranas de microfiltração recobertas com os surfactantes e ramnolípídeo nas condições operacionais de pressão= 3 bar e vazão=120 L/h.

Nas Figuras 4.21 são mostrados os resultados de fluxo de permeado para os processos de condições operacionais de pressão igual a 1 bar e vazão igual a 30 L/h. Em um tempo de experimento de 1 hora, o recobrimento com Tween 80 foi o que obteve melhor fluxo de permeado, apresentado um aumento de 46,0% em relação a membrana sem recobrimento, seguido pelo CTAB, ramnolípídeo e o SDS que obtiveram aumentos iguais a 33,2, 21,5 e 5,6%, respectivamente.

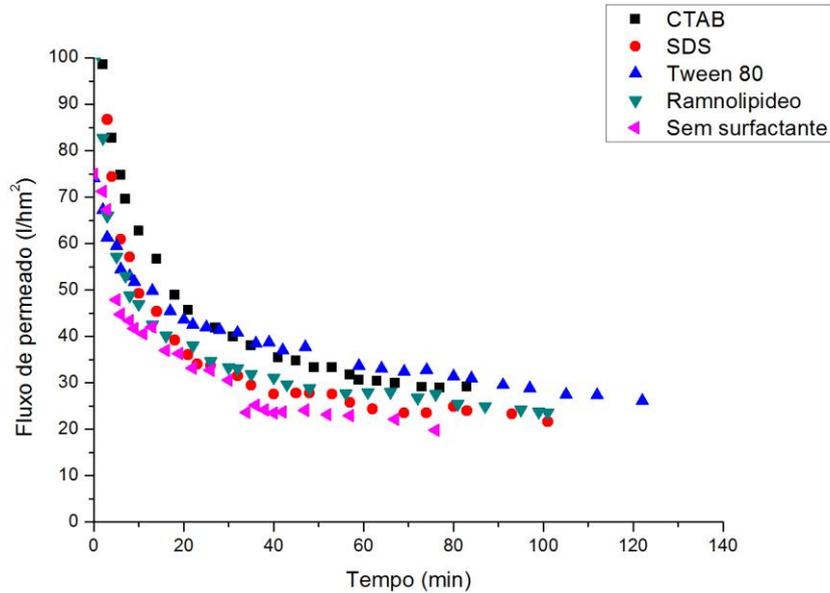


Figura 4.21: Fluxo de permeado das membranas de microfiltração recobertas com os surfactantes e ramnolípideo nas condições operacionais de pressão= 1 bar e vazão=30 L/h.

Para os dados experimentais aplicando uma condição operacional de pressão igual a 1 bar e vazão volumétrica igual a 120 L/h, apresentados na Figura 4.22, o melhor desempenho foi com a utilização da membrana recoberta com o surfactante SDS, que obteve um fluxo de permeado igual a 60,0 L/hm² para um tempo de experimento de 1 hora, seguido pela membrana recoberta com CTAB e ramnolípideo que apresentaram melhores desempenhos iguais a 12,0 e 11,2%, respectivamente. A membrana recoberta com Tween 80 obteve um fluxo próximo à membrana sem recobrimento. No entanto, analisando a curva de queda de fluxo da membrana sem recobrimento com surfactante, percebe-se que no tempo de 1 hora o valor de fluxo de permeado apresenta um deslocamento, que não representa o comportamento geral do processo, em que visivelmente nota-se que essa membrana apresenta menores fluxos de permeado em relação às que passaram pelo processo de modificação superficial.

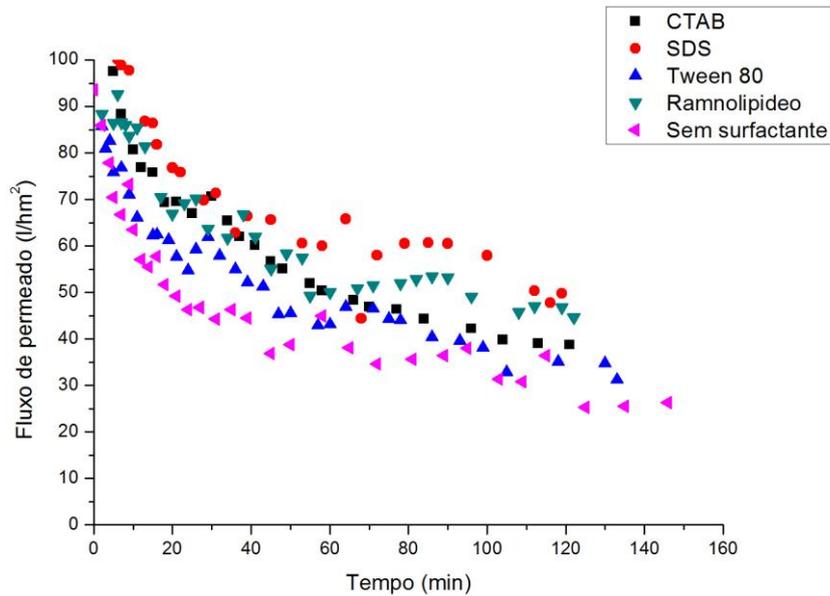


Figura 4.22: Fluxo de permeado das membranas de microfiltração recobertas com os surfactantes e ramnolípido nas condições operacionais de pressão= 1 bar e vazão=120 L/h.

Como os processos apresentam uma variação experimental optou-se por escolher o ponto do experimento referente ao fluxo final de permeado para comparar os resultados e analisar os fenômenos interfaciais que podem influenciar a formação de incrustação. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de fluxos de permeado finais para cada dos processos apresentados anteriormente.

Tabela 4.2: Fluxos finais do processo de microfiltração em todas as condições operacionais aplicadas.

Condições Operacionais	Fluxo final de permeado (L/hm ²)			
	Pressão 3 Bar e vazão 30 L/h	Pressão 3 Bar e vazão 120 L/h	Pressão 1 Bar e vazão 30 L/h	Pressão 1 Bar e vazão 120 L/h
Sem recobrimento	19.52	19.00	19.84	26.33
SDS	23.51	47.01	21.58	49.81
CTAB	26.22	33.07	29.17	38.75
Tween 80	21.37	38.25	26.10	31.21
Ramnolípido	20.16	34.80	23.57	44.64

Os resultados de fluxo final de permeado indicaram um melhor desempenho das membranas recobertas com SDS para vazões iguais a 120 L/h. Utilizando a pressão igual a 3 bar, há um aumento de fluxo final de 147,4% em relação a membrana original, e aplicando uma pressão igual a 1 bar, há um aumento de 89,2%. Esse resultado é esperado uma vez que, como analisado anteriormente, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* utilizada como modelo de agente incrustante apresenta carga superficial negativa, assim como o SDS, que é um surfactante que aumenta a densidade de cargas negativas na superfície da membrana (como visto nos resultados de potencial zeta). Além disso, a adsorção de SDS aumentou a hidrofiliabilidade da membrana. Dessa forma, efeitos de repulsão eletrostática são os principais responsáveis pelo aumento do fluxo de permeado. Em contrapartida, no processo em que foi utilizada pressão de 1 bar e vazão de 30 L/h, o SDS apresentou o menor desempenho entre os surfactantes.

Os testes de ângulo de contato também indicaram um aumento da hidrofiliabilidade da membrana quando recoberta pelo CTAB, devido a sua alta adsorção, resultado das forças atrativas, e da orientação das moléculas, que direcionam sua parte hidrofílica para o *bulk*. Esses fatores garantem a essa membrana um melhor fluxo de permeado nas condições operacionais de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 30 L/h, e de pressão igual a 1 bar e vazão igual a 30 L/h, representando um aumento percentual de 34,7% e 47,0 %, respectivamente.

Dependendo das condições de escoamento do processo, que influencia nas camadas limites e polarização de concentração, um dos fenômenos superficiais, prevalece.

Como visto em resultados anteriores de potencial zeta e ângulo de contato, a adsorção física de Tween 80 aumenta a hidrofiliabilidade da membrana, uma vez que ao atingir sua CMC, as micelas são formadas, direcionando a parte polar da molécula do surfactante para a suspensão aquosa. Esse fenômeno é responsável por um aumento no desempenho de filtração da membrana de 139,6% para a condição operacional de pressão e vazão iguais a 3 bar e 120 L/h.

O processo de microfiltração utilizando a membrana recoberta com ramnolípídeo diminui a hidrofiliabilidade da membrana devido à presença de impurezas em sua composição, e aumenta a densidade de cargas negativas na superfície da membrana de poliamida (segundo resultados obtidos pelo teste de potencial zeta). As melhoras nos desempenhos de fluxo para esse surfactante foram inferior comparado aos outros surfactantes para algumas condições, como, por exemplo, nos processos em que a vazão

de 30 L/h foi empregada. Para os processos utilizando uma vazão igual 120 L/h resultados satisfatórios foram obtidos no desempenho da membrana resultando em aumento de 83% no processo de pressão igual a 3 bar, e de 69,5% no processo com a pressão a 1 bar, em relação a membrana sem recobrimento.

Processos de recobrimento de membranas de microfiltração com surfactantes não são comuns de serem encontrados na literatura. Dessa forma, optou-se por apresentar trabalhos que realizam o trabalho de recobrimento com outros materiais, fazem uma caracterização superficial e investigam aumentos de desempenho no fluxo de permeado.

Chang *et al* (2014) investigou a mudança superficial de membranas cerâmicas de microfiltração pela adição de nanopartículas de TiO₂ empregadas na separação de emulsões de óleo em água. Os autores concluíram que essa modificação aumenta a hidrofiliabilidade da membrana, e obtendo fluxos mais estáveis e maiores do que a membrana sem recobrimento.

Como a interpretação dos dados de fluxo de permeado nos processos diferem entre si a depender do tempo definido para sua análise, optou-se pelo uso de uma modelagem para realizar uma interpretação de forma mais coerente. O modelo de Hermia é adequado, pois já foi utilizado largamente para estudar a ocorrência de incrustações em processos de separação por membranas, e possibilitar a identificação do mecanismo responsável por sua formação. Além disso, nesse caso, poderá verificar se o uso de surfactantes para o recobrimento das membranas altera de alguma forma esses mecanismos.

De acordo com a Equação 2.1 do modelo de Hermia, o valor do expoente n pode ser estimado. Segundo o modelo é possível obter n de forma simplificada através do coeficiente angular da curva gerada a partir dos dados de $\log(dt/dV)$ e $\log(d^2t/dV^2)$. Sendo assim, utilizando os dados experimentais obtidos a partir dos testes de microfiltração, os valores de n foram determinados. Nas Figuras 4.23 e 4.25 são apresentados os ajustes para os processos com as membranas sem recobrimento com surfactantes, para todas as condições operacionais de pressão e vazão empregados, e para as membranas recobertas com os surfactantes utilizando a condição operacional de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 120 L/h.

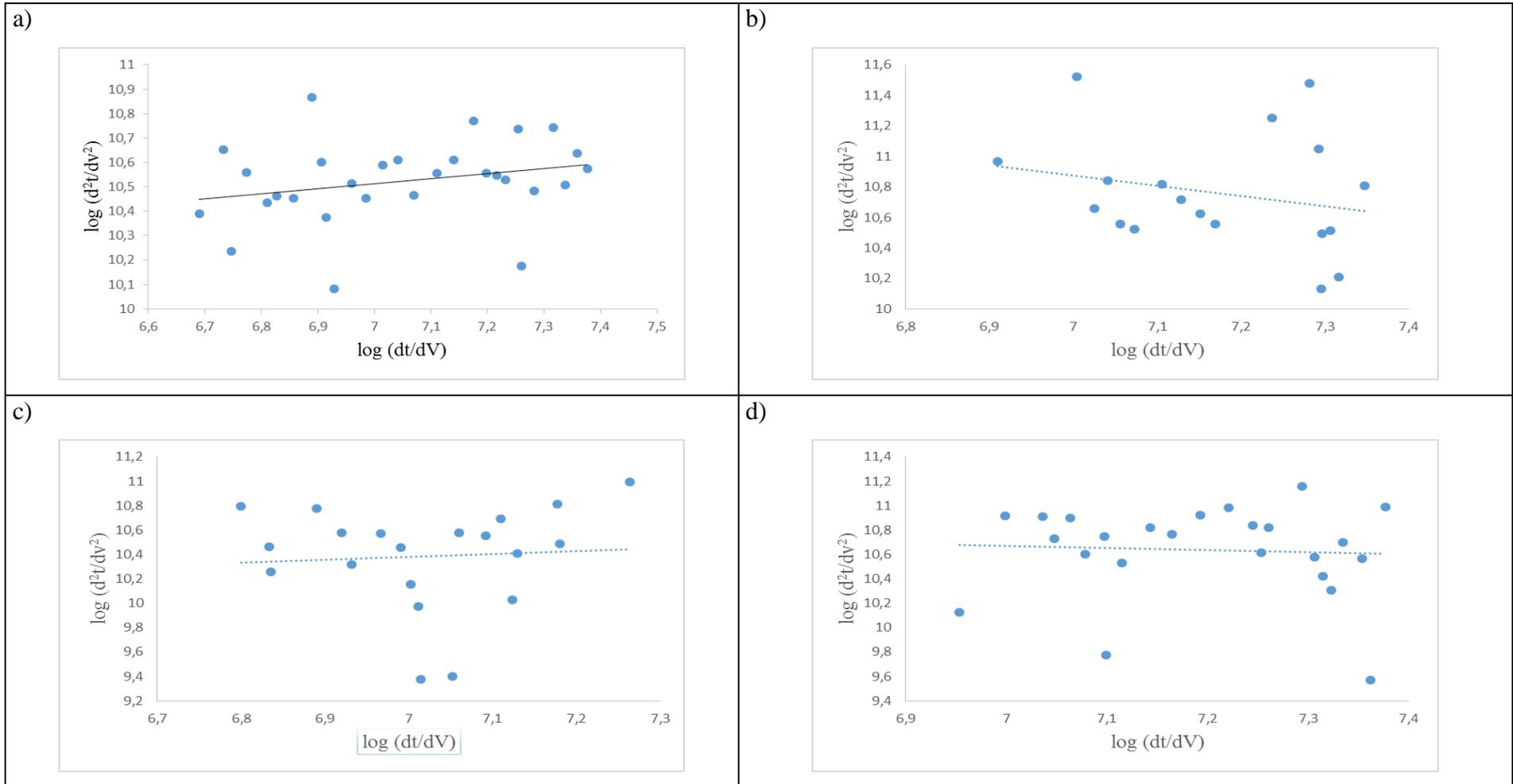


Figura 4.23: Estimação do parâmetro n do modelo de Hermia para os processos com membrana sem recobrimento, a) $p=3$ bar e $v=120$ L/h; b) $p=1$ bar e $v=30$ L/h; c) $p=1$ bar e $v=120$ L/h; d) $p=3$ bar e $v=30$ L/h

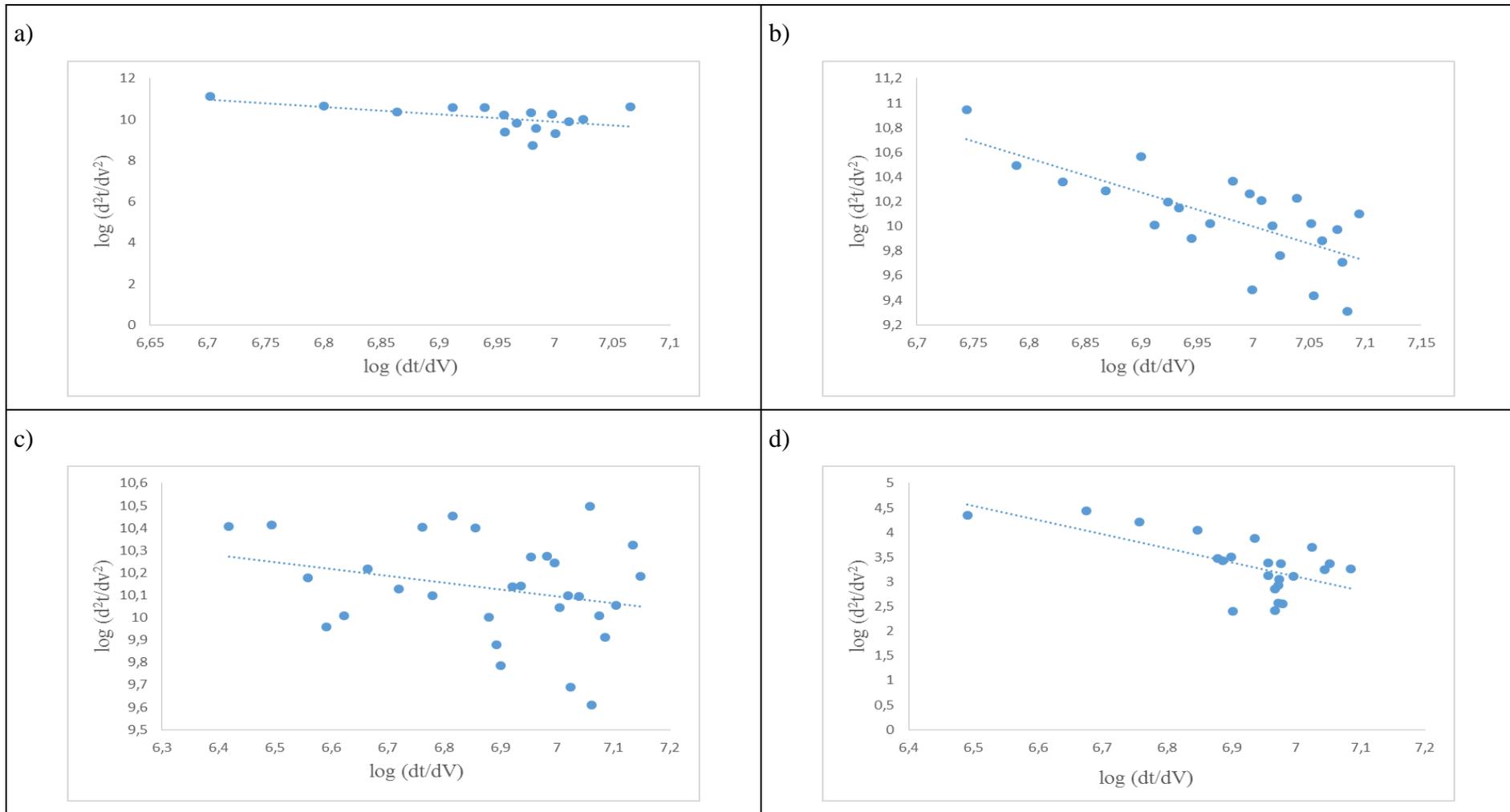


Figura 4.24: Estimação do parâmetro n do modelo de Hermia para membranas recobertas com surfactantes, no processo empregando condição operacional de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 120 L/h, a) SDS; b) ramnolípídeo; c) CTAB; d) Tween 80.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 são apresentados os valores do parâmetro n do modelo de Hermia obtidos a partir dos ajustes apresentados nas Figuras 4.23 e 4.24.

Tabela 4.3: Parâmetros n do modelo de Hermia para as condições operacionais dos processos sem recobrimento da membrana pelo surfactante.

Membrana sem surfactante adsorvido	Parâmetro n do modelo de Hermia
Condições operacionais	
p=3bar, v= 120 L/h	0,2078
p=1 bar, v= 30 L/h	-0,668
p=1bar, v= 120 L/h	0,2296
p=3bar, v= 30 L/h	-0,170

Tabela 4.4: Parâmetros n do modelo de Hermia para os processos que utilizaram membranas recobertas com surfactante para uma condição operacional fixa.

Condição operacional: p= 3 bar; v= 120L/h	Parâmetro n do modelo de Hermia
SDS	-3,6052
CTAB	-0,3036
Tween 80	-2,849
Ramnolípídeo	-2,7828

Os valores do coeficiente n estimados apresentaram resultados negativos e, dessa forma, não possuem significado físico para formar uma hipótese sobre os mecanismos responsáveis pela ocorrência da incrustação e realizar a interpretação dos dados a partir da sua comparação entre os processos. Na literatura, Duclos-Orsello *et al.* (2016) e Yuan *et al.* (2002) também obtiveram valores negativos ao utilizados seus dados para estimar n , provando que o modelo de Hermia possui algumas restrições. Dessa forma, optou-se pelo emprego dos coeficientes já explorados pelo modelo, nos quais n pode assumir os valores de 2, 1, 1,5 e 0, para os modelos de *complete blocking*, *standard blocking*, *intermediate blocking* e *cake filtration*, respectivamente. Esses modelos predizem a forma como o acúmulo de material particulado ocorrerá na superfície da membrana e interior dos seus poros e os efeitos causados nos processos de filtração.

Segundo o mecanismo de *complete blocking*, a incrustação é resultado do bloqueio da entrada dos poros pelos materiais particulados. Já no modelo de *standard blocking*, o *fouling* ocorre devido à adesão de partículas no interior dos poros da membrana. O modelo *intermediate blocking* envolve efeitos dos dois previamente descritos. Segundo ele, a incrustação ocorre devido ao acúmulo de particulados tanto na superfície da membrana como no interior de seus poros. O mecanismo de *cake filtration* é responsável pela formação de uma camada de torta compacta na superfície da membrana.

Nas Figuras 4.25 a 4.28 são apresentados os resultados da linearização dos modelos, utilizando os dados experimentais de cada processo, por meio das Equações 2.2 a 2.5. Os valores de K e J_0 foram estimados em cada um dos processos.

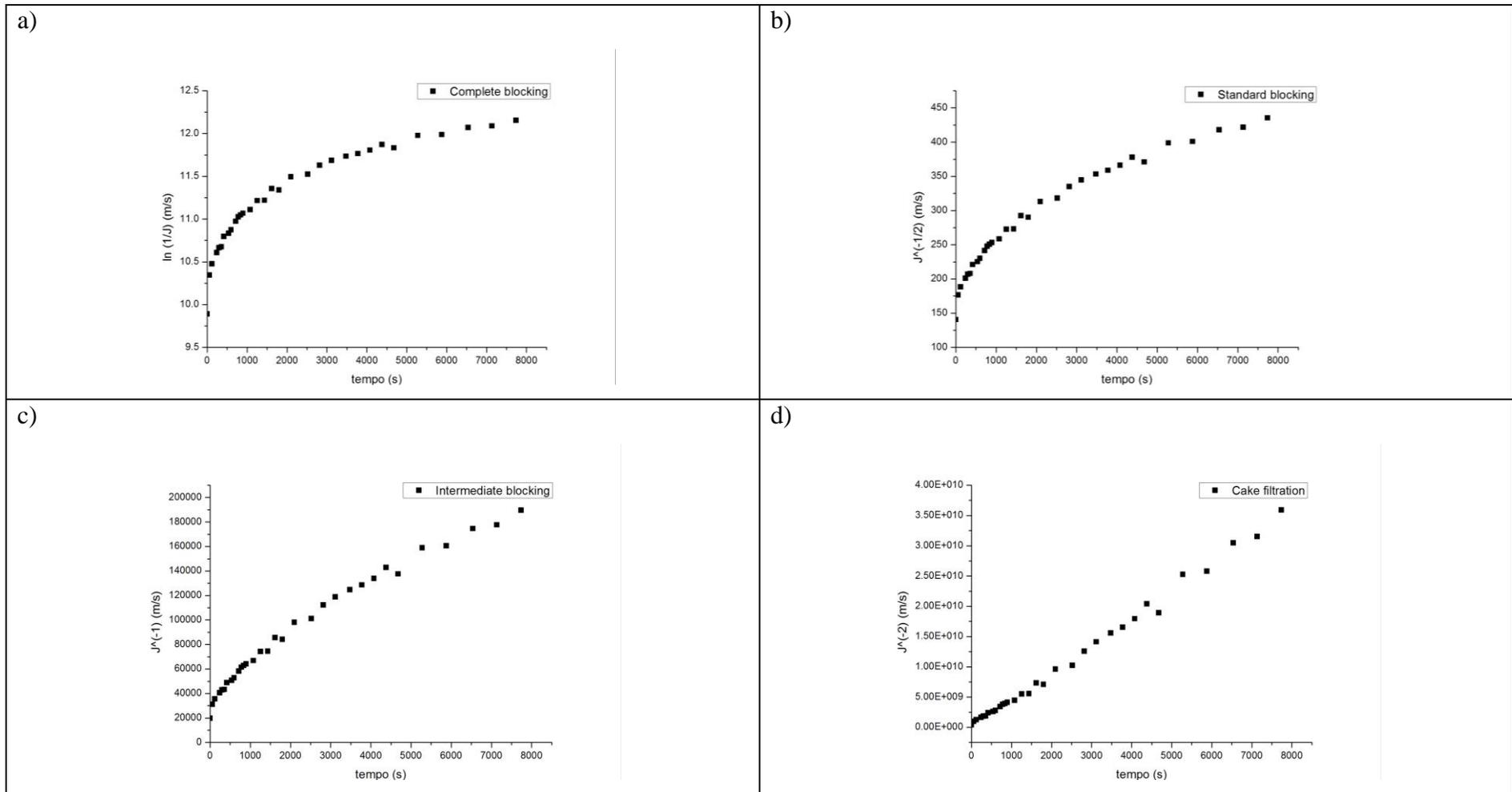


Figura 4.25: Modelos de Hermia para o processo sem recobrimento da membrana e condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, a) *complete blocking*, b) *standard blocking*, c) *intermediate blocking*, d) *cake filtration*.

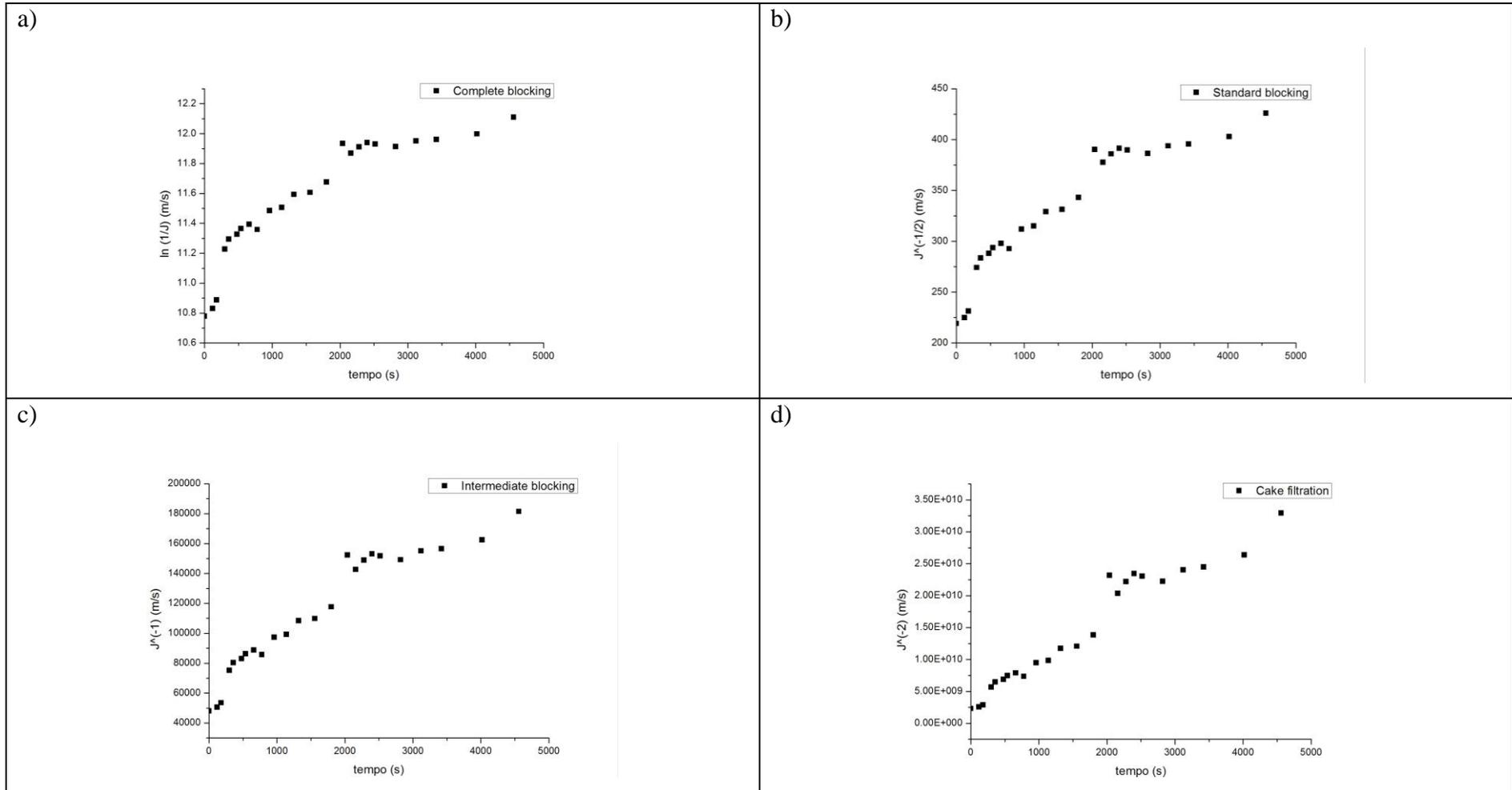


Figura 4.26: Modelos de Hermia para o processo sem recobrimento da membrana e condição operacional de pressão = 1 bar e vazão= 30 L/h, a) *complete blocking*, b) *standard blocking*, c) *intermediate blocking*, d) *cake filtration*.

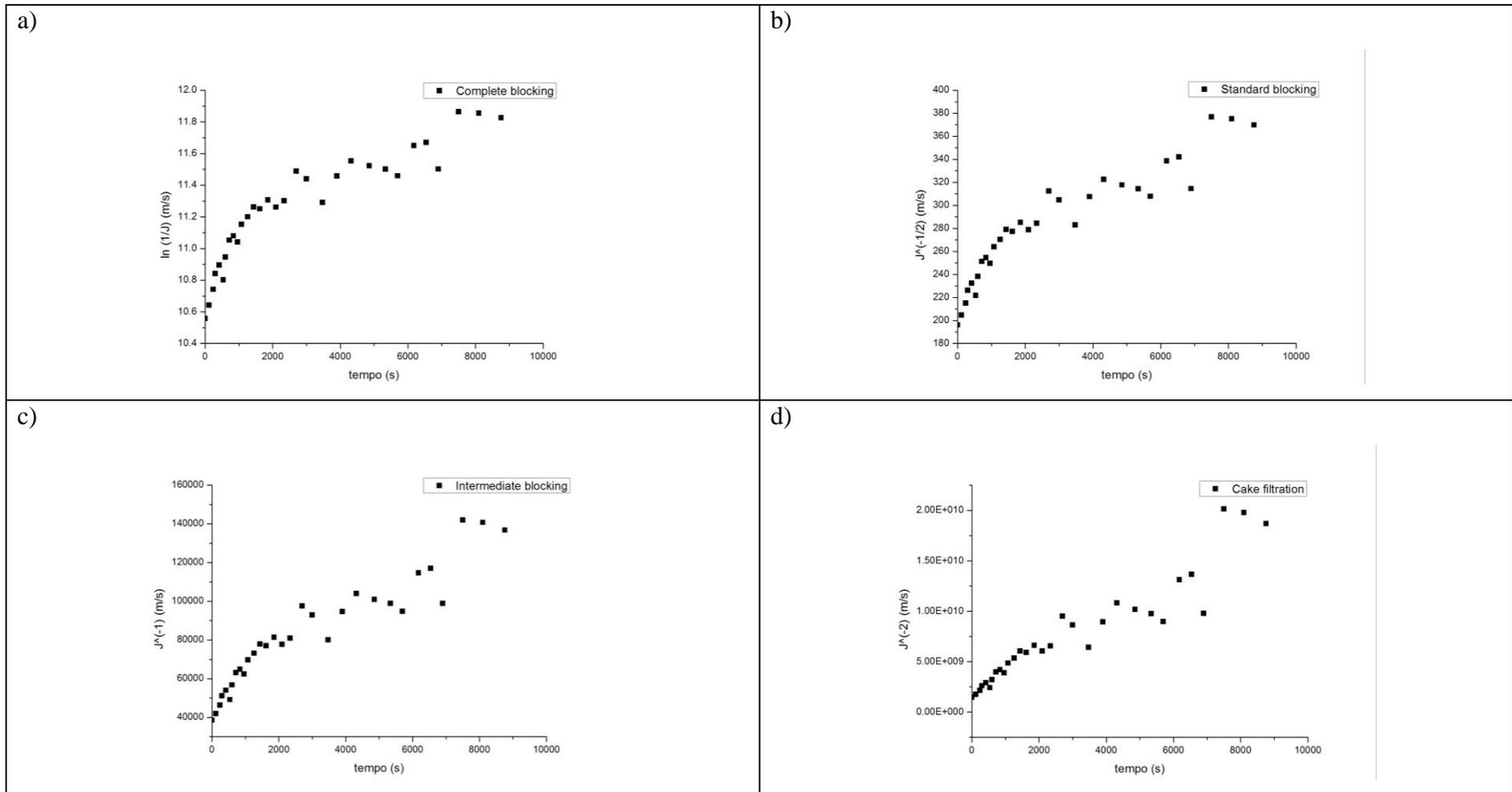


Figura 4.27: Modelos de Hermia para o processo sem recobrimento da membrana e condição operacional de pressão = 1 bar e vazão = 120 L/h, a) *complete blocking*, b) *standard blocking*, c) *intermediate blocking*, d) *cake filtration*.

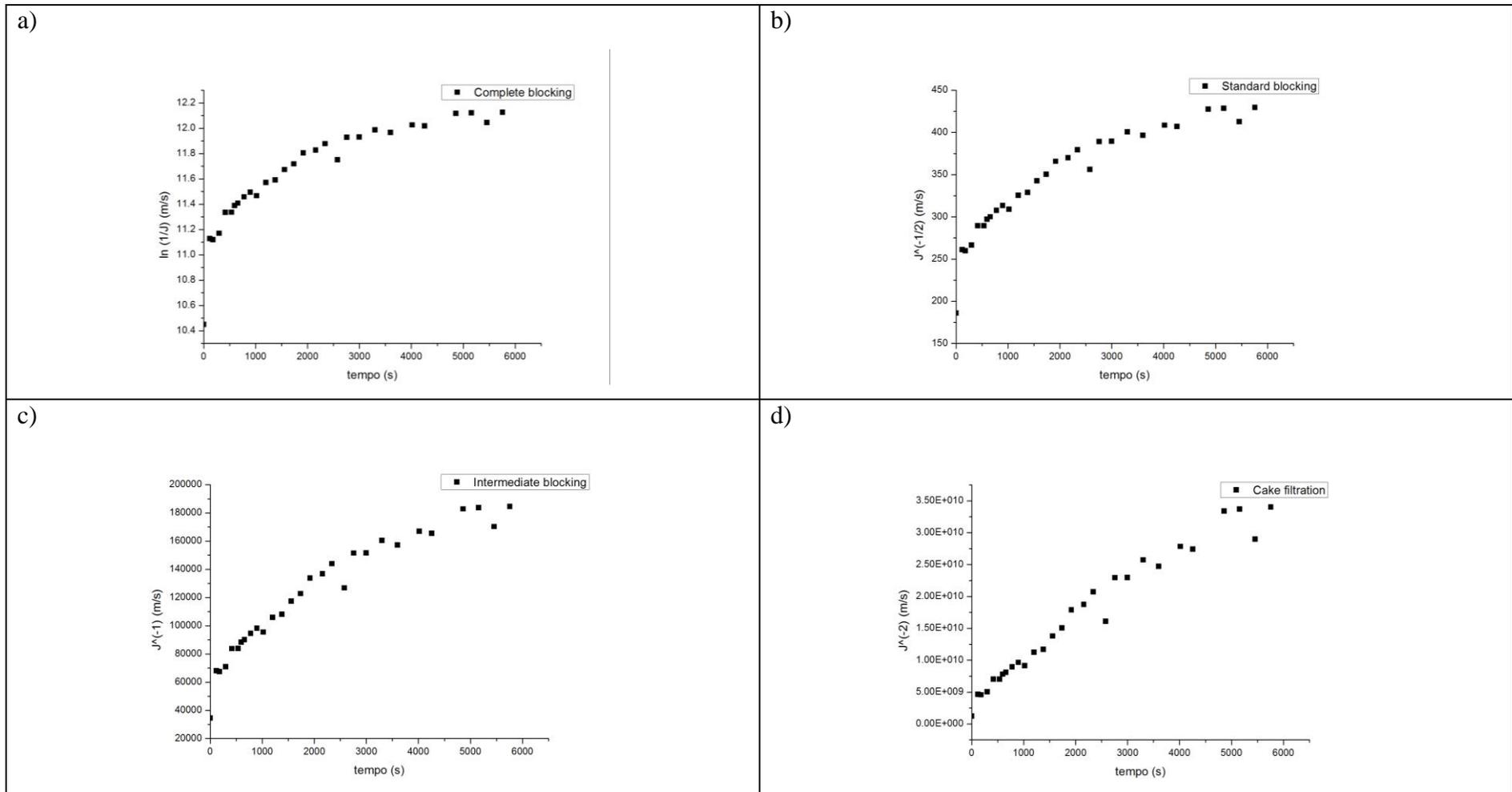


Figura 4.28: Modelos de Hermia para o processo sem recobrimento da membrana e condição operacional de pressão = 3 bar e vazão= 30 L/h, a) *complete blocking*, b) *standard blocking*, c) *intermediate blocking*, d) *cake filtration*.

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros K, J_0 e o ajuste linear para os modelos *complete blocking* e *standard blocking*.

Membrana sem surfactante adsorvido	<i>Complete blocking</i>			<i>Standard blocking</i>		
	K (m ⁻¹)	Jo (m/s)	R ²	K (m ⁻¹)	Jo (m/s)	R ²
p=3bar, v= 120 L/h	0.0002	2.18E-05	0.8218	0.034	2.22E-05	0.9145
p=1 bar, v= 30 L/h	0.0003	1.46E-05	0.8154	0.044	1.48E-05	0.8664
p=1bar, v= 120 L/h	0.0001	1.82E-05	0.8239	0.0171	1.84E-05	0.8668
p=3bar, v= 30 L/h	0.0002	1.32E-05	0.7563	0.0323	1.32E-05	0.8449

Tabela 4.6: Valores dos parâmetros K, J_0 e o ajuste linear para os modelos *intermediate blocking* e *cake filtration*.

Membrana sem surfactante adsorvido	<i>Intermediate blocking</i>			<i>Cake filtration</i>		
	K (m ⁻¹)	Jo (m/s)	R ²	K (m ⁻¹)	Jo (m/s)	R ²
p=3bar, v= 120 L/h	20.998	2.37E-05	0.9691	5.00E+06	5.77E-05	0.9932
p=1 bar, v= 30 L/h	29.14	1.51E-05	0.9028	7.00E+06	1.82E-05	0.9384
p=1bar, v= 120 L/h	9.9721	1.88E-05	0.8916	2.00E+06	2.23E-05	0.8872
p=3bar, v= 30 L/h	22.129	1.34E-05	0.9038	6.00E+06	1.41E-05	0.9586

Os valores de K, J_0 e R^2 obtidos a partir do método dos mínimos quadrados são apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6. Na maioria dos processos o modelo de *cake filtration* foi o que apresentou melhor ajuste, indicando que o processo de incrustação ocorre devido à formação de uma camada de torta compactada, gerada a partir do acúmulo de microorganismos sobre a superfície da membrana. A exceção ocorre no processo no qual a pressão de 1 bar e vazão igual 120 L/h foi aplicado, que obteve um melhor ajuste para o modelo de *intermediate blocking*.

Em ambos os casos, a incrustação ocorre de forma mais severa para a condição operacional de pressão igual a 1 bar e vazão igual a 30 L/h, apresentando valores de K para os modelos de *intermediate blocking* e *cake filtration* iguais a 29,14 m⁻¹ e 7x10⁺⁶ m⁻¹, respectivamente.

A condição mais branda de incrustação ocorre quando utilizada pressão de 1 bar e vazão volumétrica igual a 120 L/h obtendo K igual 9,97 m⁻¹ e 2x10⁺⁶ m⁻¹, para os

modelos *intermediate blocking* e *cake filtration*, respectivamente. Ambas as condições operacionais são favoráveis à redução do *fouling*, uma vez que pressões mais baixas compactam com menor intensidade a camada de torta. Além disso, o alto fluxo, em processos de configuração do tipo *cross flow*, realiza um arraste mais efetivo das partículas que tendem a acumular na superfície da membrana.

Os fluxos iniciais estimados pelo modelo foram maiores em processos com alta vazão e pressão.

Como os modelos de Hermia de *intermediate blocking* e *cake filtration* foram os que obtiveram melhores ajustes para os dados de fluxo de permeado dos processos de microfiltração para membranas sem surfactante adsorvido, optou-se por utilizar esses dois modelos para estimar os parâmetros K e J_0 dos processos que houve recobrimento com surfactantes. Primeiramente foram empregados os dados referentes à condição operacional de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 30 L/h nos modelos linearizados. As Figuras 4.29 a 4.32 apresentam os ajustes lineares utilizando esses dois modelos

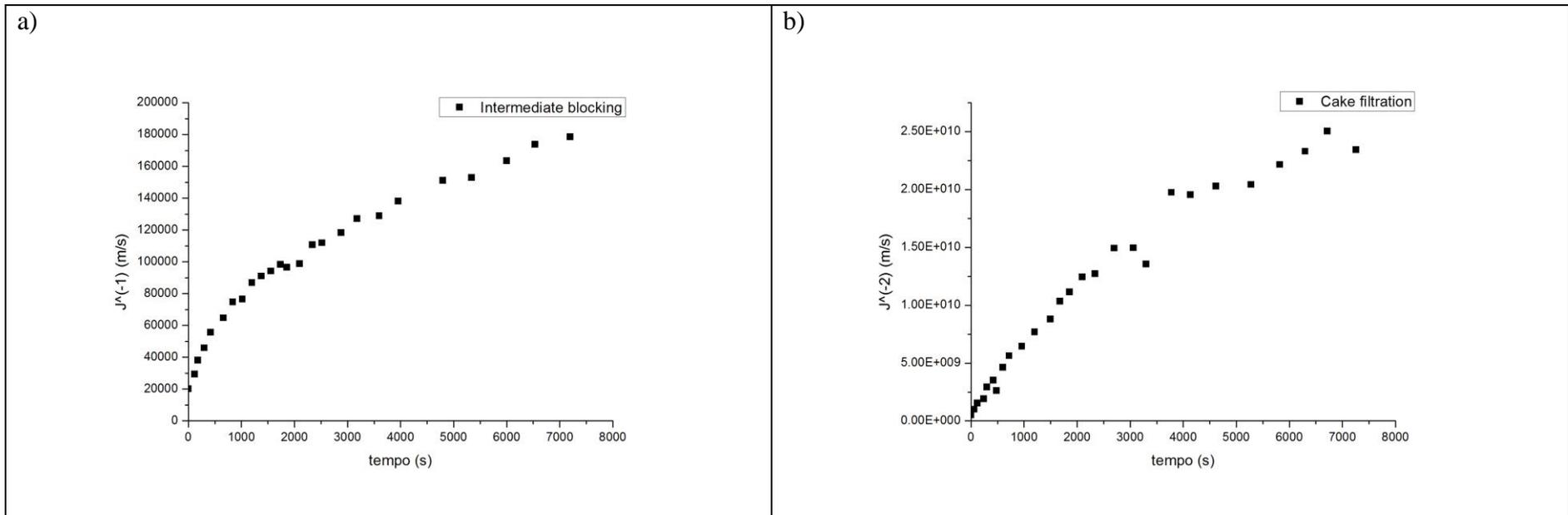


Figura 4.29: Ajustes lineares dos modelos de a) *intermediate blocking*, e b) *cake filtration* para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 30 L/h, utilizando membrana recoberta com ramnolípídeo.

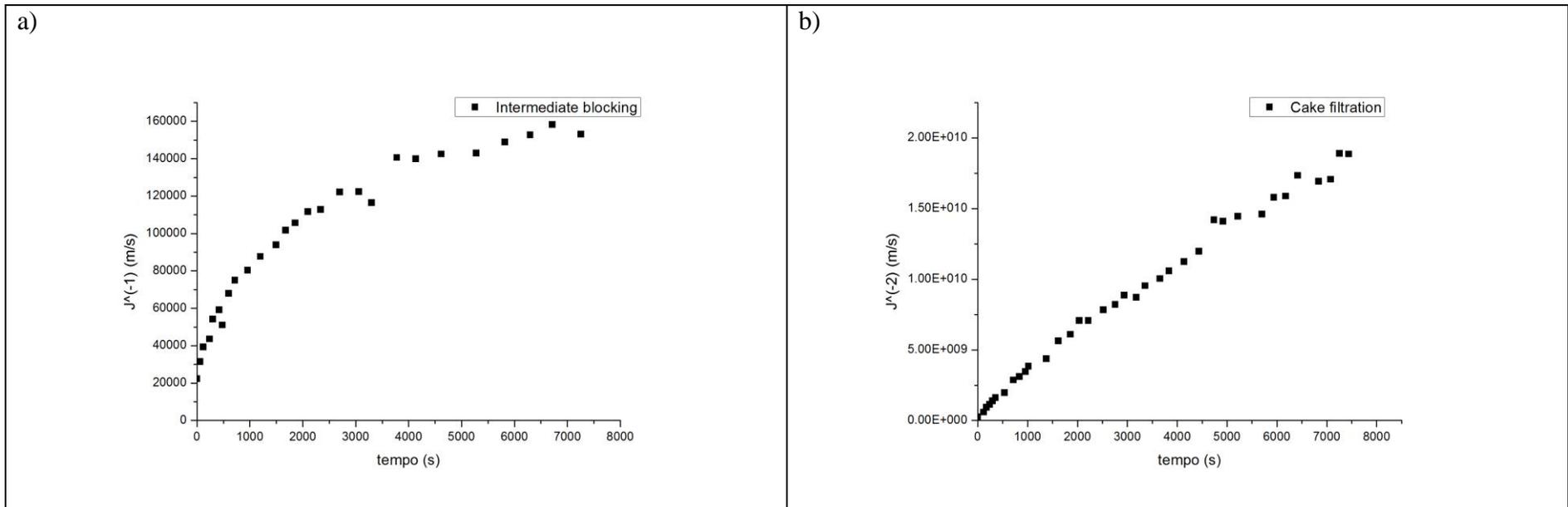


Figura 4.30: Ajustes lineares dos modelos de a) *intermediate blocking*, e b) *cake filtration* para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com SDS.

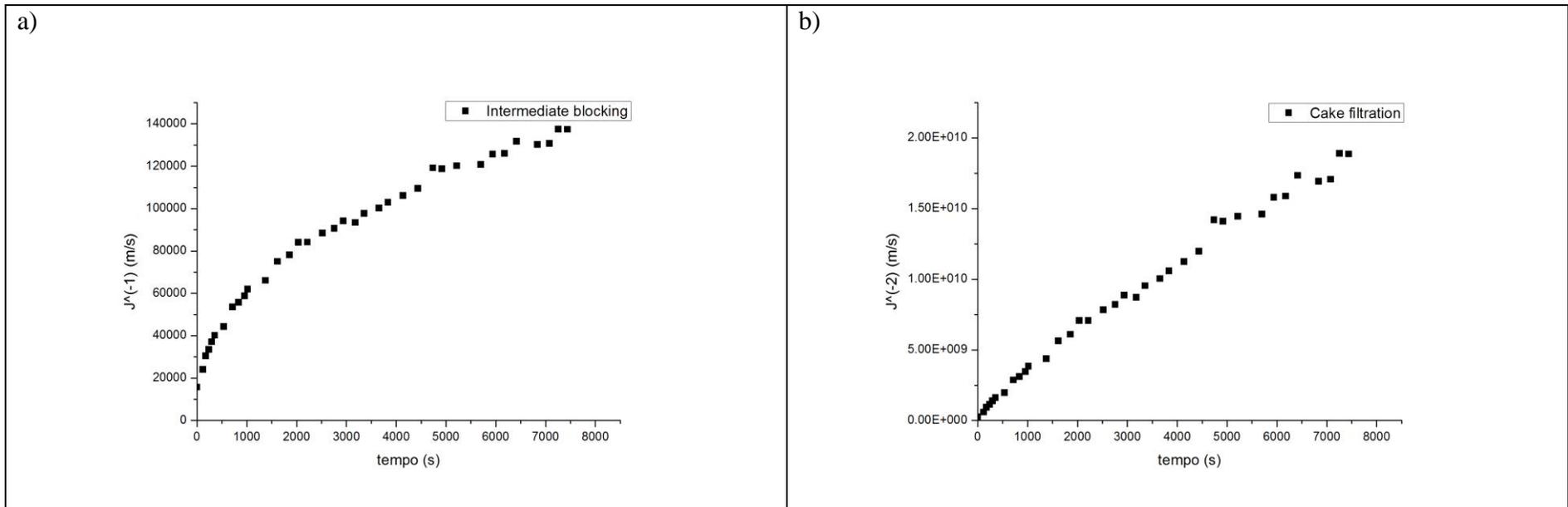


Figura 4.31: Ajustes lineares dos modelos de a) *intermediate blocking*, e b) *cake filtration* para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com CTAB.

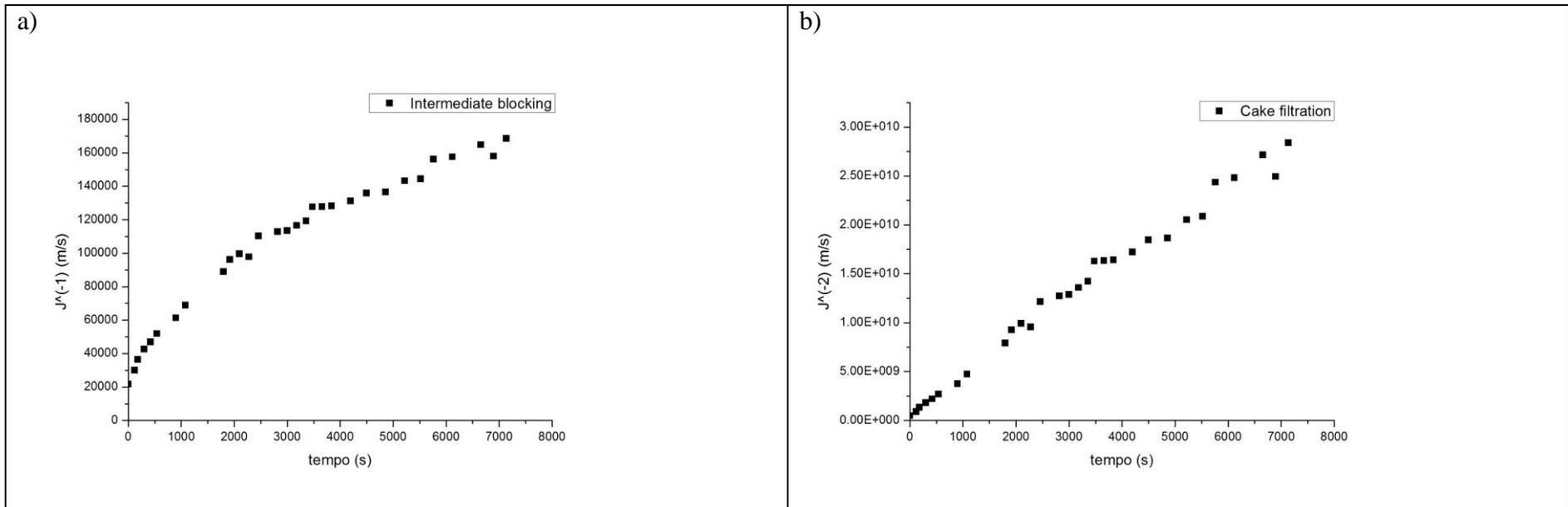


Figura 4.32: Ajustes lineares dos modelos de a) *intermediate blocking*, e b) *cake filtration* para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com Tween 80.

Na Tabela 4.7 são apresentados os parâmetros K e J_0 obtidos a partir dos ajustes lineares de cada um dos modelos. Nota-se que para ambos os modelos, os ajustes apresentaram valores satisfatórios, no entanto, o modelo de *cake filtration* se destaca em relação ao de *intermediate blocking* para todas as membranas testadas.

Em relação ao processo realizado com a membrana original, todas as membranas recobertas com surfactantes apresentaram um valor de parâmetro de resistência à incrustação menor, comprovando um melhor desempenho dessas membranas nos processos. Nesse cenário, os surfactantes CTAB, SDS, Tween 80 e ramnolipídeo apresentaram valores de K iguais a $2,0 \times 10^6$, $3,0 \times 10^6$, $4,0 \times 10^6$ e $2,0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$, respectivamente, em relação ao valor de $6,0 \times 10^6$, apresentado pela membrana original.

Tabela 4.7: Valores dos parâmetros K, J_0 e o ajuste linear para os modelos *intermediate blocking* e *cake filtration* para os processos com recobrimento de surfactante.

Surfactantes e biossurfactantes	<i>Intermediate blocking</i>			<i>Cake filtration</i>		
	K (m^{-1})	J_0 (m/s)	R ²	K (m^{-1})	J_0 (m/s)	R ²
Sem surfactante, p= 3 bar e v= 30 L/h	22.129	1.34E-05	0.9038	6.00E+06	1.41E-05	0.9586
SDS, p= 3 bar e v= 30 L/h	17.183	1.78E-05	0.8559	3.00E+06	1.82E-05	0.9434
CTAB, p= 3 bar e v= 30 L/h	14.488	2.42E-05	0.9295	2.00E+06	3.16E-05	0.9895
Tween 80, p= 3 bar e v= 30 L/h	19.025	2.14E-05	0.9314	4.00E+06	3.16E-05	0.9882
Ramnolipídeo, p= 3 bar e v= 30 L/h	20.141	1.95E-05	0.9209	4.00E+06	3.16E-05	0.9943

Dessa forma, optou-se por realiza o mesmo procedimento para as membranas recobertas com surfactante para as condições operacionais de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 120 L/h. Nas Figuras 4.33 a 4.36 são apresentados os ajustes lineares para cada membrana.

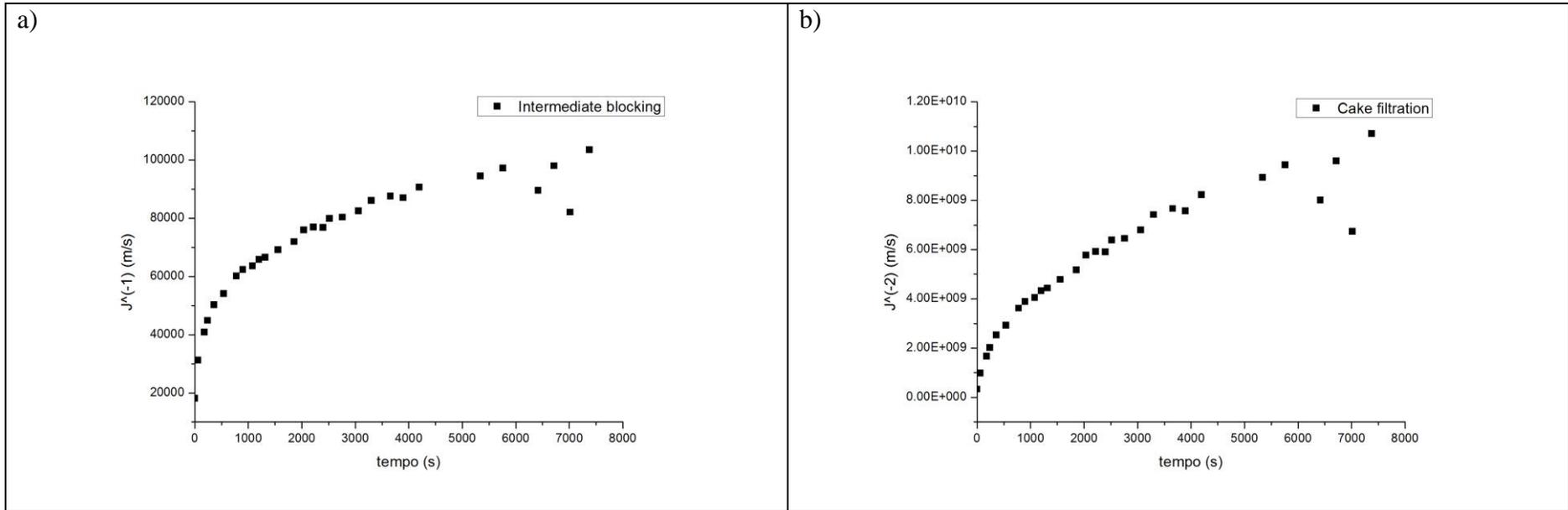


Figura 4.33: Ajustes lineares dos modelos de a) *intermediate blocking*, e b) *cake filtration* para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com ramnolípídeo.

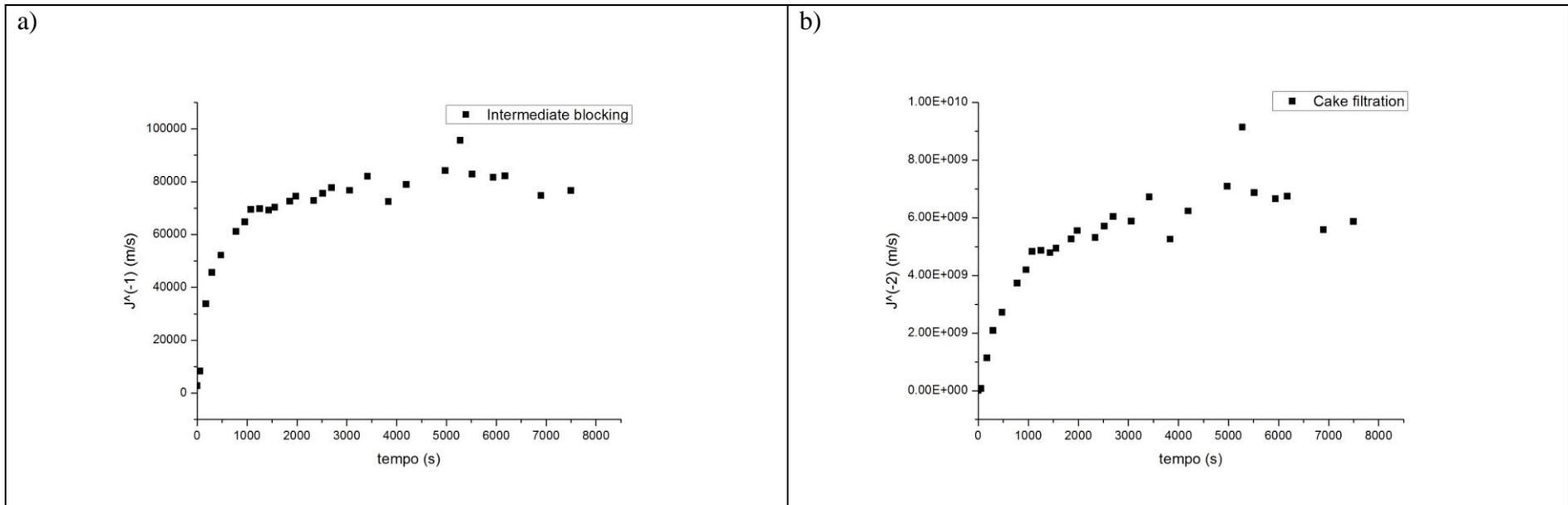


Figura 4.34: Ajustes lineares dos modelos de a) *intermediate blocking*, e b) *cake filtration* para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120 L/h, utilizando membrana recoberta com SDS.

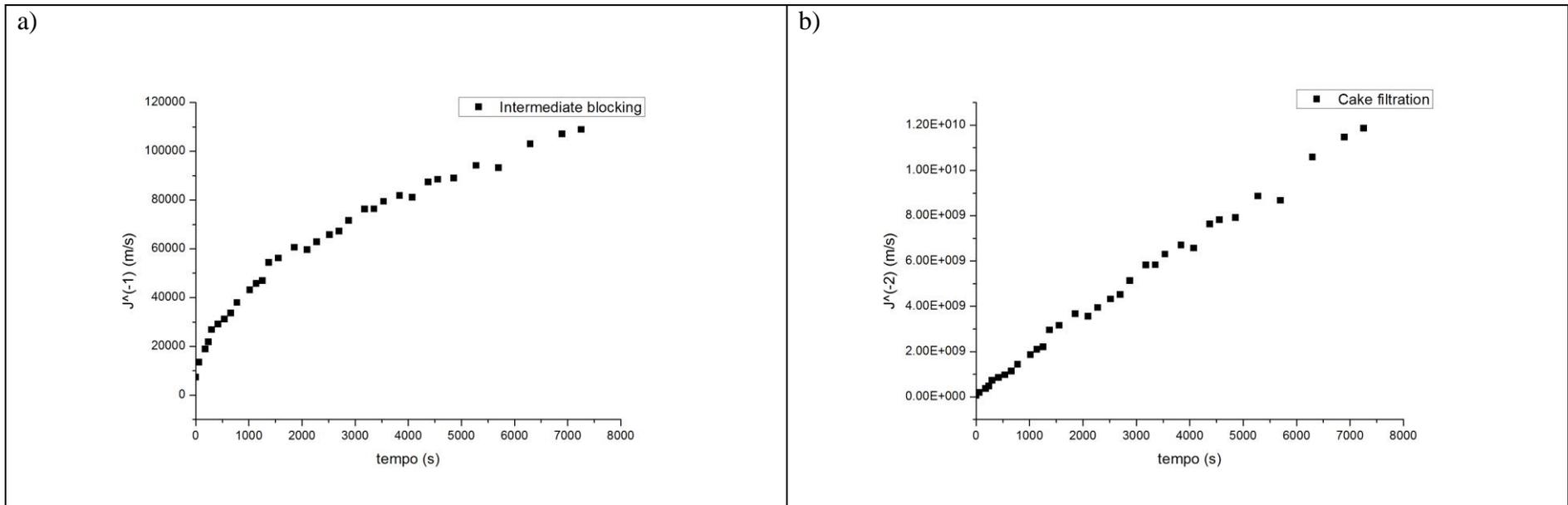


Figura 4.35: Ajustes lineares dos modelos de a) *intermediate blocking*, e b) *cake filtration* para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120L/h, membrana recoberta com CTAB.

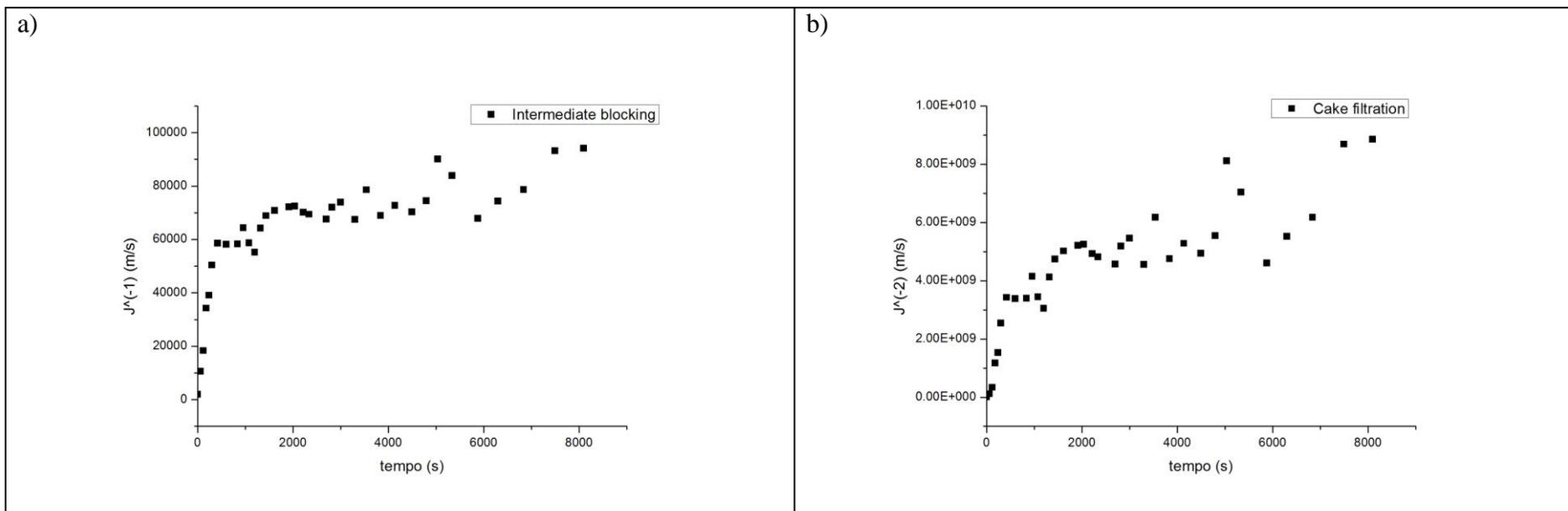


Figura 4.36: Ajustes lineares dos modelos de a) *intermediate blocking*, e b) *cake filtration* para a condição operacional de pressão= 3 bar e vazão= 120L/h, utilizando membrana recoberta com Tween 80.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores estimados de K , J_0 e R^2 dos processos nos quais os surfactantes foram adsorvidos na superfície das membranas. Apesar dos resultados obtidos terem correlação com os dados de fluxo obtidos para o processo nessas condições de pressão e vazão, uma comparação dos seus valores torna-se inviável visto que o coeficiente de correlação (R^2) foi pequeno nos processos em que houve adsorção de SDS e Tween 80, apresentando valores iguais a 0,5651 e 0,6949, respectivamente, para o modelo de *cake filtration*. Dessa forma, o modelo de Hermia não é adequado para explicar todos os fenômenos que ocorrem nas interações entre a adsorção de surfactantes na superfície da membrana e os agentes incrustantes.

Tabela 4.8: Valores dos parâmetros K , J_0 e o ajuste linear para os modelos *intermediate blocking* e *cake filtration* para os processos com recobrimento de surfactante.

Surfactantes e biossurfactante	<i>Intermediate blocking</i>			<i>Cake filtration</i>		
	K (m^{-1})	J_0 (m/s)	R^2	K (m^{-1})	J_0 (m/s)	R^2
Sem surfactante, $p=3bar$, $v= 120L/h$	20.998	2.37E-05	0.9691	5.00E+06	5.77E-05	0.9932
Ramnolipídeo, $p=3bar$, $v=$ 120L/h	7.7388	1.96E-05	0.7265	1.00E+06	1.82E-05	0.8242
SDS, $p=3bar$, $v= 120L/h$	6.4125	2.05E-05	0.4518	707685	1.82E-05	0.5621
CTAB, $p=3bar$, $v= 120L/h$	12.943	3.70E-05	0.9305	2.00E+06	7.07E-05	0.9946
Tween 80, $p=3bar$, $v=$ 120L/h	6.6565	2.21E-05	0.5488	7.68E+05	2.23E-05	0.6949

4.4. Testes de estabilidade do recobrimento

Com o objetivo de avaliar o quão duradoura é a interação do surfactante e da membrana por meio do processo de adsorção, foram realizados testes de estabilidade do recobrimento com os surfactantes, pelo qual após passar pelo processo de recobrimento, a membrana foi submetida a um processo de limpeza com água ultrapura durante um período de aproximadamente 72 horas. Em seguida, foi realizado o teste de microfiltração da suspensão de leveduras com a concentração de alimentação igual a 8 g/L. A condição operacional escolhida para a realização dos experimentos foi a de

pressão e vazão iguais a 3 bar e 30 L/h, considerada entre as mais severas para formação de incrustação, como já visto no item anterior.

Na Figura 4.37 e 4.38 são apresentados os dados de fluxo de permeado comparando os processos pelos quais as membranas foram submetidas a uma limpeza de longa duração após o processo de recobrimento, e aqueles nos quais a membrana não passou por esse processo, para os surfactantes SDS e CTAB, respectivamente.

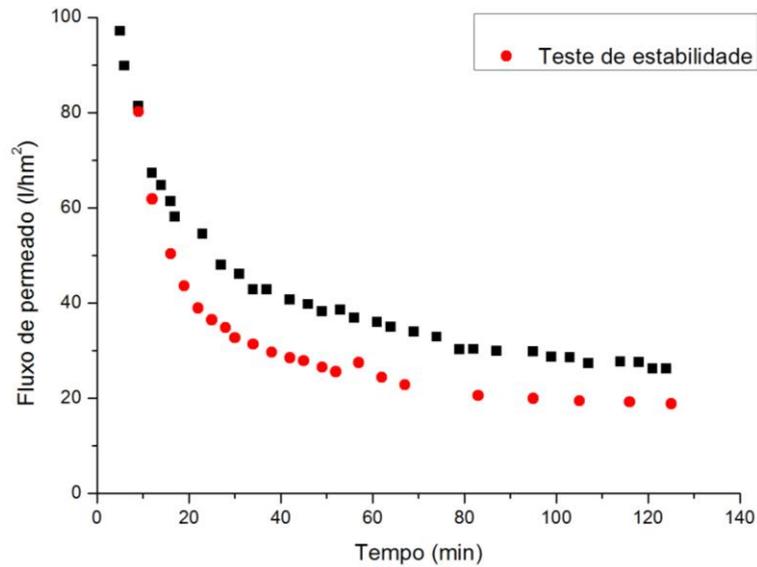


Figura 4.37: Comparação entre os testes de MF em membranas recobertas com o surfactante SDS sem a circulação de água ultrapura pelo sistema e após o teste de estabilidade, para a condição operacional de $p=3$ bar e $v=30$ L/h.

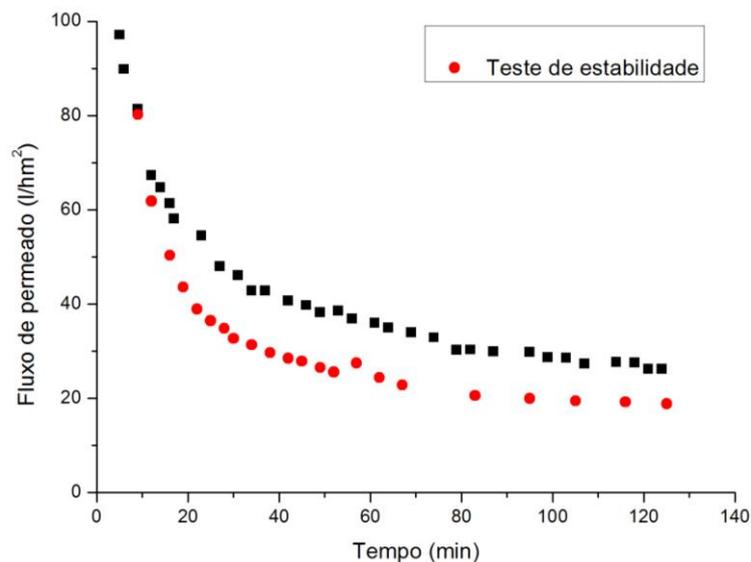


Figura 4.38: Comparação entre os testes de MF em membranas recobertas com o surfactante CTAB sem a circulação de água ultrapura pelo sistema e após o teste de estabilidade, para a condição operacional de $p=3$ bar e $v=30$ L/h.

O desempenho das membranas recobertas com CTAB e SDS na microfiltração, após passar pelo processo de limpeza, foram inferiores em relação ao processo que não houve limpeza. Fluxos de permeado final com a membrana recoberta por SDS reduziram de $23,51$ L/hm² para $16,12$ L/hm², comparando ambos os processos. Para as membranas recobertas com CTAB o fluxo reduziu de $26,22$ L/hm² para $18,87$ L/hm². Por serem surfactantes de possuem carga, a estabilidade das interações pode não ter sido forte o suficiente. Além disso, como visto nos resultados apresentados de densidade de adsorção e ângulo de contato, as membranas recobertas por esses dois tipos de surfactante promovem um aumento da hidrofobicidade na superfície da membrana, supondo-se então, que sua parte hidrofílica esteja direcionada para o *bulk*. Dessa forma, com o tempo a tendência da molécula passa a ser uma interação preferencial pela solução aquosa ao invés da superfície da membrana. Nas Figuras 4.39 e 4.40 mostram as variações da condutividade da água ultrapura utilizada no processo de lavagem. Para ambos os surfactantes houve um aumento da condutividade durante as aproximadamente 72 horas de processo, indicando a remoção de surfactante da superfície.

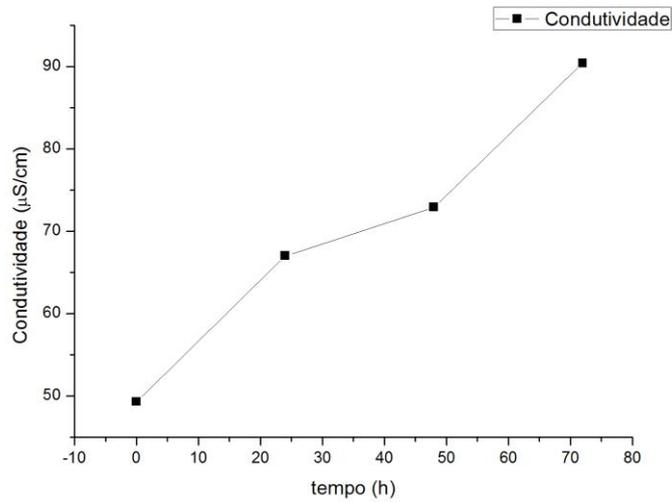


Figura 4.39:Variação da condutividade da água ultrapura para a lavagem da membrana durante o experimento de estabilidade do recobrimento com membrana recoberta por SDS.

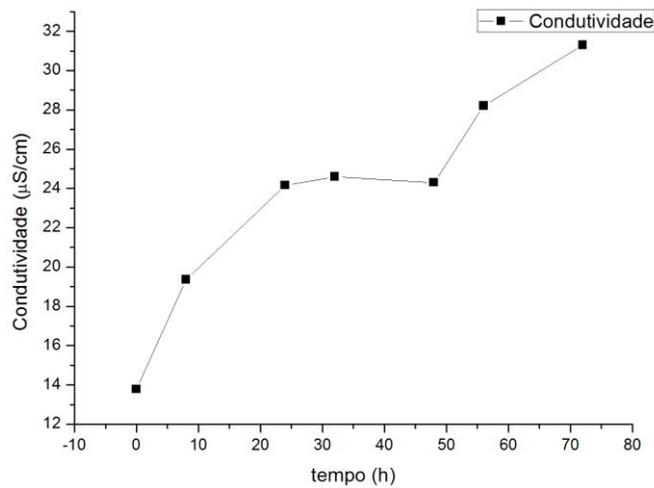


Figura 4.40:Variação da condutividade da água ultrapura para a lavagem da membrana durante o experimento de estabilidade do recobrimento com membrana recoberta por CTAB.

Os dados de queda de fluxo de permeado para o teste de estabilidade de recobrimento utilizando membranas recobertas com Tween 80 são apresentados na Figura 4.41.

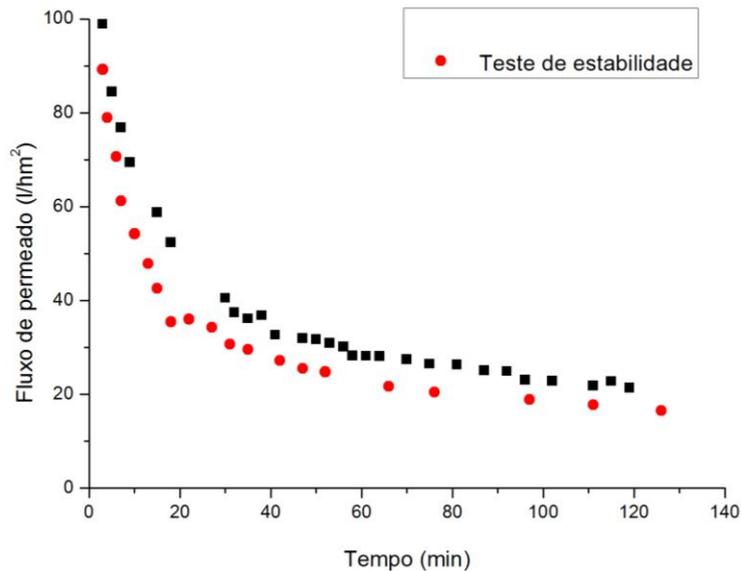


Figura 4.41: Comparação entre os testes de MF em membranas recobertas com o surfactante Tween 80 sem a circulação de água ultrapura pelo sistema e após o teste de estabilidade, para a condição operacional de $p=3$ bar e $v=30$ L/h.

Comparado aos processos utilizando membranas recobertas com CTAB e SDS, o emprego do Tween 80 reduziu em menor escala o fluxo de permeado durante o processo de microfiltração. Seu valor no processo empregando a limpeza foi de $16,55$ L/hm², enquanto que para o processo sem a circulação de água pelo sistema durante aproximadamente 72 horas foi igual a $21,37$ L/hm².

Na Figura 4.41 são mostrados a avaliação do teste de estabilidade de recobrimento para a membrana recoberta com ramnolípídeo. O biossurfactante, foi dentre os demais surfactantes empregados, o que obteve melhor resultado comparando ambos os processos, variando de $20,16$ L/hm², nos testes de curta duração, para $19,64$ L/hm², nos testes de longa duração, apresentando uma maior estabilidade em sua adsorção com a superfície da membrana. Esse efeito pode ser consequência da disposição das moléculas na superfície da membrana, como apresentado nos itens 4.2.1 e 4.2.2, que tendem a estar dispostas paralelamente a sua superfície, aumentando as interações entre a cauda hidrofóbica e a superfície.

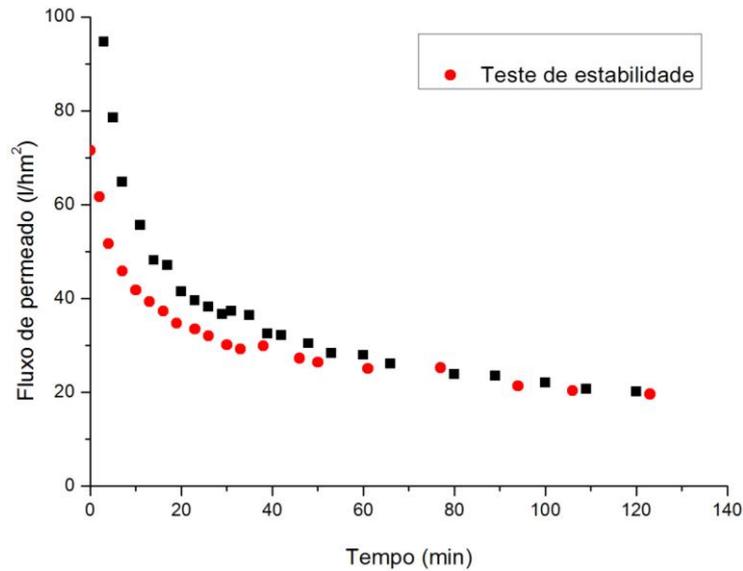


Figura 4.42: Comparação entre os testes de MF em membranas recobertas com o surfactante ramnolípídeo sem a circulação de água ultrapura pelo sistema e após o teste de estabilidade, para a condição operacional de $p= 3$ bar e $v= 30$ L/h.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 são apresentados os parâmetros do modelo de Hermia para os testes que não passaram pelo processo de lavagem da membrana e os testes de estabilidade do recobrimento. O modelo escolhido para a estimação dos parâmetros foi o de *cake filtration*, que foi o que obteve melhor ajuste entre os demais modelos.

Tabela 4.9: Parâmetros do modelo de Hermia para os testes de MF da suspensão de leveduras e do teste de estabilidade do recobrimento nas condições operacionais de pressão e vazão igual a 3 bar e 30 L/h.

Surfactantes e biossurfactante	<i>Cake filtration</i>					
	MF da suspensão de levedura			Teste de estabilidade do recobrimento		
	K (m ⁻¹)	J ₀ (m/s)	R ²	K (m ⁻¹)	J ₀ (m/s)	R ²
SDS	3.00E+06	1.82E-05	0.9434	7.00E+06	1.58E-05	0.9778
CTAB	2.00E+06	3.16E-05	0.9895	5.00E+06	3.33E-05	0.9752
Tween 80	4.00E+06	3.16E-05	0.9882	6.00E+06	3.16E-05	0.9947
Ramnolípídeo	4.00E+06	3.16E-05	0.9943	4.00E+06	1.41E-05	0.972

Os surfactantes CTAB, SDS e Tween 80 apresentaram pouca estabilidade visto que o parâmetro K, de resistência à incrustação, aumentou quando as membranas foram expostas a circulação de água ultrapura pelo sistema.

No caso do Tween 80, a fraca interação entre a cauda hidrofóbica do surfactante pode ter sido um dos motivos pelo qual houve um aumento do parâmetro em relação aos dois processos. No entanto, vale ressaltar que a diferença foi menor em relação ao CTAB e ao SDS.

O ramnolípídeo foi o que apresentou melhor desempenho em relação a sua estabilidade na adsorção com a membrana em um longo período de tempo. O valor do parâmetro de resistência à incrustação para o modelo de *cake filtration* foi menor em relação aos demais surfactantes e se manteve constante nos dois processos.

Para obter uma avaliação visual da membrana no teste estabilidade, para o recobrimento com surfactante ramnolípídeo, foram tiradas fotografias da membrana sem recobrimento e com recobrimento após os testes de propensão ao *fouling*. Na Figura 3.43 são apresentadas as diferentes membranas. Pode-se dizer a membrana sem recobrimento possui uma superfície mais escura em relação à membrana recoberta por ramnolípídeo, confirmando que o processo de recobrimento reduz a formação de incrustação nas membranas.

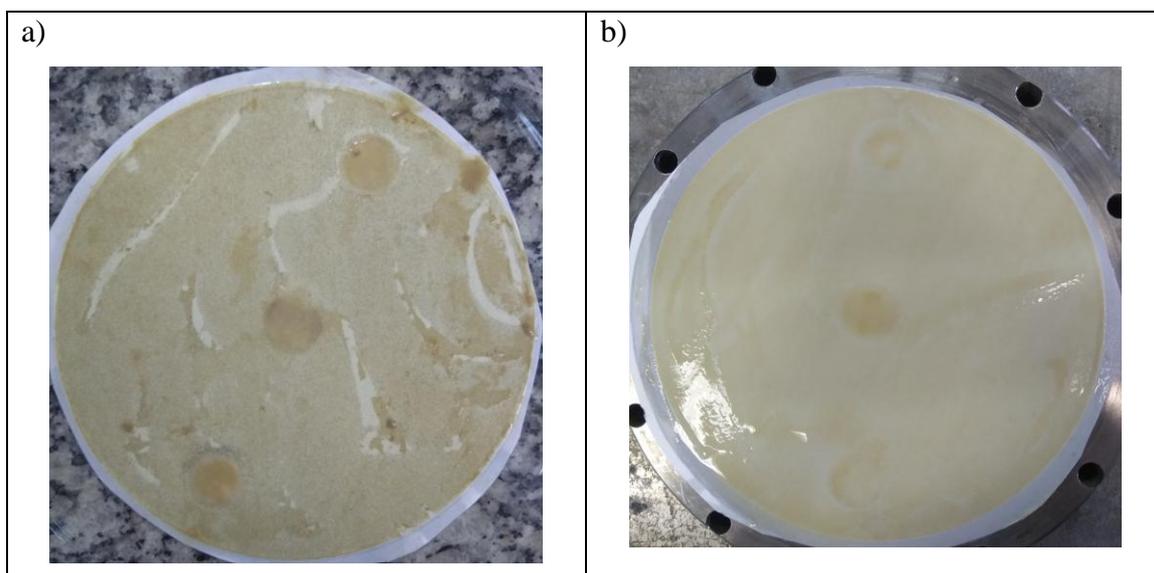


Figura 4.43: Fotografias de membranas incrustadas a) sem o recobrimento com surfactante; b) recoberta com ramnolípídeo.

Capítulo 5 : Conclusões

A modificação superficial de uma membrana comercial de microfiltração através da adsorção de surfactantes (CTAB, SDS e Tween 80) e biossurfactante (ramnolipídeo) foi realizada com êxito a fim de reduzir a formação de incrustações.

Diante disso, as principais conclusões a respeito deste estudo são:

- As medidas de potencial zeta indicaram que a carga superficial da membrana é negativa em praticamente toda faixa de pH e apresenta um ponto isoelétrico em torno do pH 3. O processo de adsorção dos surfactantes e biossurfactante provoca a alteração do potencial zeta da membrana, não apresentando ponto isoelétrico: a adsorção do CTAB inverte o potencial zeta para positivo, enquanto que o SDS, Tween 80 e ramnolipídeo adsorvem na superfície fazendo com que seu potencial zeta continue negativo.
- As análises de ângulo de contato indicaram um aumento da hidrofobicidade das membranas recobertas com CTAB, Tween 80 e SDS. A membrana recoberta com ramnolipídeo apresentou maior hidrofobicidade, provavelmente devido à disposição das moléculas, de modo que ocorram máximas interações entre as caudas hidrofóbicas e a superfície da membrana. Além disso, impurezas presentes no reagente podem contribuir para este comportamento.
- A determinação da densidade de adsorção indicou que o surfactante que mais adsorveu na membrana foi o CTAB, provavelmente devido à forte atração eletrostática entre a cabeça polar das moléculas carregadas positivamente e os sítios carregados negativamente da membrana. Nos testes, apenas o CTAB e o Tween 80 atingiram a sua CMC, sugerindo a formação de micelas na superfície da membrana. Em relação ao SDS e ao ramnolipídeo, os testes realizados mostraram que o surfactante não atingiu a CMC. No entanto, como sua concentração na superfície sólida é maior do que no *bulk*, as moléculas se organizam em estruturas semelhantes a estruturas micelares.
- Os testes de microfiltração indicaram um aumento no desempenho de fluxo de permeado em todas as membranas recobertas com os surfactantes. As membranas recobertas com SDS e CTAB apresentaram maior fluxo final de permeado em função da condição operacional utilizada no processo.

- Os modelos de Hermia de *intermediate blocking* e *cake filtration* foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais relativos à filtração da suspensão na membrana original. Dessa forma, as incrustações nos processos ocorrem majoritariamente pela formação de uma camada de torta compacta.

- A estimação do parâmetro K para o processo em que condições de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 30 /h foram empregadas, indicaram um aumento de desempenho de todas as membranas recobertas com surfactante. A membrana recoberta com CTAB foi a que apresentou o melhor desempenho, apresentando um valor de K igual a 2×10^6 m^{-1} , comparado a 6×10^6 m^{-1} da membrana original.

- A estimação dos parâmetros K, baseando-se nos modelos linearizados de Hermia não foi conclusiva ao avaliar os dados experimentais dos experimentos utilizando membranas recobertas na condição operacional igual de pressão igual a 3 bar e vazão igual a 120 L/h. Membranas recobertas com SDS e Tween 80 obtiveram um ajuste linear baixo, indicando que mudanças podem ocorrer nos mecanismos de formação de incrustação.

- Os testes de longa duração indicaram uma maior estabilidade do ramnolípídeo frente a uma lavagem da membrana de aproximadamente 72 horas, e realizada após o processo de recobrimento. Os resultados foram comparados utilizando os parâmetros do modelo de Hermia que para condição operacional de 3 bar e 120 L/h obtiveram bons ajustes.

- Os surfactantes SDS e CTAB obtiveram pouca estabilidade nos testes de longa duração. O parâmetro K foi maior comparado aos processos de curta duração. Além disso, o aumento de condutividade da água ultrapura utilizada na lavagem da membrana, indicou uma dessorção dos surfactantes da membrana.

- Por fim, os resultados mostram que o recobrimento das membranas pela adsorção do ramnolípídeo em sua superfície reduz a formação de incrustações.

- ✓ Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- ✓ Aprofundar na caracterização da adsorção dos surfactantes e biossurfactante na superfície da membrana, através de outras técnicas de caracterização superficial;
- ✓ Aplicar a técnica utilizada nessa dissertação para outros surfactantes;
- ✓ Realizar os testes de adsorção nas membranas utilizando biossurfactantes purificados;
- ✓ Adaptar o modelo de Hermia, a fim de tentar adicionar efeitos referentes as interações entre surfactantes, agentes incrustantes e a superfície sólida;
- ✓ Avaliar, e pesquisar meios de melhorar a estabilidade da adsorção entre a camada de surfactante e a membrana;
- ✓ Produção de membranas com surfactantes incorporados à superfície, adicionando-os a solução polimérica precursora da membrana.

Capítulo 6 : Referências Bibliográficas

ALPATOVA, A., KIM, E. S., DONG, S., SUN, N., CHELME-AYALA, P., EL-DIN, M. G. Treatment of oil sands process-affected water with ceramic ultrafiltration membrane: Effects of operating conditions on membrane performance. **Separation and purification Technology**, v. 122, p. 170-182, 2014.

AYYAVOO, J., NGUYEN, T. P. N., JUN, B. M., KIM, I. C., KWON, Y. N. Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 190-201, 2016.

BAKER, R. W. Membrane technology and applications. **Membrane Technology**, 2004.

BANAT, I. M.; DE RIENZO, M. A. D.; QUINN, G. A. Microbial biofilms: biosurfactants as antibiofilm agents. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 98, n. 24, p. 9915-9929, 2014.

BANAT, I. M.; MAKKAR, R. S.; CAMEOTRA, S. S. Potential commercial applications of microbial surfactants. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 53, n. 5, p. 495-508, 2000.

BHARALI, P., SAIKIA, J. P., RAY, A., KONWAR, B. K. Rhamnolipid (RL) from *Pseudomonas aeruginosa* OBP1: a novel chemotaxis and antibacterial agent. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, p. 502-509, 2013.

BOUSSU, K., KINDTS, C., VANDECASTEELE, C., VAN DER BRUGGEN, B. Surfactant fouling of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms. **ChemPhysChem**, v. 8, n. 12, p. 1836-1845, 2007.

CHANG, Q., ZHOU, J. E., WANG, Y., LIANG, J., ZHANG, X., CERNEAUX, S., WANG, X., ZHU, Z., DONG, Y. Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion. **Journal of Membrane Science**, v. 456, p. 128-133, 2014.

CHAU, T. T., BRUCKARD, W. J., KOH, P. T. L., NGUYEN, A. V. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 150, n. 2, p. 106-115, 2009.

CHEBBI, A., ELSHIKH, M., HAQUE, F., AHMED, S., DOBBIN, S., MARCHANT, R., SAYADI, S., CHAMKHA, M., BANAT, I. M. Rhamnolipids from *Pseudomonas aeruginosa* strain W10; as antibiofilm/antibiofouling products for metal protection. **Journal of basic microbiology**, v. 57, n. 5, p. 364-375, 2017.

CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 17, p. 3710-3716, 2000.

DE ARAUJO, L. V., GUIMARÃES, C. R., DA SILVA MARQUITA, R. L., SANTIAGO, V. M., DE SOUZA, M. P., NITSCHKE, M., FREIRE, D. M. G.. Rhamnolipid and surfactin: Anti-adhesion/antibiofilm and antimicrobial effects. **Food Control**, v. 63, p. 171-178, 2016.

DÍAZ DE RIENZO, M. A., STEVENSON, P. S., MARCHANT, R., BANAT, I. M. *Pseudomonas aeruginosa* biofilm disruption using microbial surfactants. **Journal of applied microbiology**, v. 120, n. 4, p. 868-876, 2016.

DO VALLE GOMES, M. Z., NITSCHKE, M. Evaluation of rhamnolipid and surfactin to reduce the adhesion and remove biofilms of individual and mixed cultures of food pathogenic bacteria. **Food control**, v. 25, n. 2, p. 441-447, 2012.

DOS SANTOS V.L., DRUMMOND R.N., SOUZA-DIAS M.V. Biosurfactants as Antimicrobial and Antibiofilm Agents. In SOCCOL, Vanete Thomaz; PANDEY,

Ashok; RESENDE, Rodrigo R. (Ed.). **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Human and Animal Health Applications**. Elsevier, 2016.

DUCLOS-ORSELLO, C.; LI, W; HO, C.C. A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 856-866, 2006.

ELIMELECH, M.; CHEN, W. H.; WAYPA, J. J. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. **Desalination**, v. 95, n. 3, p. 269-286, 1994.

ENNIGROU, D. J., GZARA, L., ROMDHANE, M. R. B., DHAHBI, M. Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration. **Desalination**, v. 246, n. 1-3, p. 363-369, 2009.

FERREIRA, A. M., ROQUE, É. B., FONSECA, F. V. D., BORGES, C. P. High flux microfiltration membranes with silver nanoparticles for water disinfection. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 13, p. 3590-3598, 2015.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GUO, W.; NGO, H.; LI, J. A mini-review on membrane fouling. **Bioresource technology**, v. 122, p. 27-34, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C.P.; NOBREGA,R. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006.

HAJFARAJOLLAH, H., MEHVARI, S., HABIBIAN, M., MOKHTARANI, B., NOGHABI, K. A. Rhamnolipid biosurfactant adsorption on a plasma-treated polypropylene surface to induce antimicrobial and antiadhesive properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 42, p. 33089-33097, 2015.

HOLBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solutions**, John Wiley & Sons, 2003.

HUANG, J. H., ZENG, G. M., ZHOU, C. F., LI, X., SHI, L. J., HE, S. B.. Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar-enhanced ultrafiltration. **Journal of hazardous materials**, v. 183, n. 1-3, p. 287-293, 2010.

HURWITZ, G.; GUILLEN, G. R.; HOEK, E. MV. Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements. **Journal of Membrane Science**, v. 349, n. 1-2, p. 349-357, 2010.

IRITANI, E.; KATAGIRI, N. Developments of blocking filtration model in membrane filtration. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 33, p. 179-202, 2016.

ISLAM, M. S.; MCCUTCHEON, J. R.; RAHAMAN, M. S. A high flux polyvinyl acetate-coated electrospun nylon 6/SiO₂ composite microfiltration membrane for the separation of oil-in-water emulsion with improved antifouling performance. **Journal of Membrane Science**, v. 537, p. 297-309, 2017.

JHAVERI, J. H.; MURTHY, Z. V. P. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. **Desalination**, v. 379, p. 137-154, 2016.

JOHNSON, D. J.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; HILAL, N. State of the art review on membrane surface characterisation: Visualisation, verification and quantification of membrane properties. **Desalination**, v. 434, p. 12-36, 2018.

KAYA, Y., GÖNDER, Z. B., VERGILI, I., BARLAS, H. The effect of transmembrane pressure and pH on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: Flux decline analysis. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 150-157, 2010.

KIM, L. H., JUNG, Y., KIM, S. J., KIM, C. M., YU, H. W., PARK, H. D., KIM, I. S. Use of rhamnolipid biosurfactant for membrane biofouling prevention and cleaning. **Biofouling**, v. 31, n. 2, p. 211-220, 2015.

KOCHKODAN, V.; HILAL, N. A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. **Desalination**, v. 356, p. 187-207, 2015.

KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. **Surface chemistry of surfactants and polymers**. John Wiley & Sons, 2014.

KUME, G.; GALLOTTI, M.; NUNES, G. Review on anionic/cationic surfactant mixtures. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 11, n. 1, p. 1-11, 2008.

LALIA, B. S., KOCHKODAN, V., HASHAIKEH, R., & HILAL, N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, p. 77-95, 2013.

LETCHFORD, K.; BURT, H. A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymersomes. **European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics**, v. 65, n. 3, p. 259-269, 2007.

LI, Q., PAN, X., QU, Z., ZHAO, X., JIN, Y., DAI, H., YANG, B., WANG, X. Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features. **Desalination**, v. 309, p. 38-45, 2013.

LIN, H., ZHANG, M., WANG, F., MENG, F., LIAO, B. Q., HONG, H., GAO, W. A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: characteristics, roles in membrane fouling and control strategies. **Journal of Membrane Science**, v. 460, p. 110-125, 2014.

LINGGAWATI, A.; MOHAMMAD, A. W.; GHAZALI, Z. Effect of electron beam irradiation on morphology and sieving characteristics of nylon-66 membranes. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 10, p. 2797-2804, 2009.

LOUIE, J. S., PINNAU, I., CIOBANU, I., ISHIDA, K. P., NG, A., REINHARD, M.. Effects of polyether–polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 762-770, 2006.

MA, R., JI, Y. L., WENG, X. D., AN, Q. F., GAO, C. J. High-flux and fouling-resistant reverse osmosis membrane prepared with incorporating zwitterionic amine monomers via interfacial polymerization. **Desalination**, v. 381, p. 100-110, 2016.

MANSOURI, J.; HARRISSON, S.; CHEN, V. Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: challenges and opportunities. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 22, p. 4567-4586, 2010.

MANSOURPANAH, Y., ALIZADEH, K., MADAENI, S. S., RAHIMPOUR, A., AFARANI, H. S. Using different surfactants for changing the properties of poly (piperazineamide) TFC nanofiltration membranes. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 169-177, 2011.

MANSOURPANAH, Y.; MADAENI, S. S.; RAHIMPOUR, A. Fabrication and development of interfacial polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance. **Journal of Membrane Science**, v. 343, n. 1-2, p. 219-228, 2009.

MARCHANT, R.; BANAT, I. M. Microbial biosurfactants: challenges and opportunities for future exploitation. **Trends in biotechnology**, v. 30, n. 11, p. 558-565, 2012.

MOLINARI, R.; POERIO, T.; ARGURIO, P. Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation–ultrafiltration process. **Chemosphere**, v. 70, n. 3, p. 341-348, 2008.

MULDER, J. **Basic principles of membrane technology**. Springer Science & Business Media, 2012.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces and colloids**. New York etc.: Wiley-Vch, 1999.

MYERS, Drew. **Surfactant science and technology**. John Wiley & Sons, 2005.

NGUYEN, T.; RODDICK, F. A.; FAN, L.. Biofouling of water treatment membranes: a review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures. **Membranes**, v. 2, n. 4, p. 804-840, 2012.

NICKZAD, A.; DÉZIEL, E. The involvement of rhamnolipids in microbial cell adhesion and biofilm development—an approach for control?. **Letters in applied microbiology**, v. 58, n. 5, p. 447-453, 2014.

NICOLINI, J. V.; BORGES, C. P.; FERRAZ, H. C. Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 171, p. 238-247, 2016.

PARIA, S.; KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. **Advances in colloid and interface science**, v. 110, n. 3, p. 75-95, 2004.

QU, F., LIANG, H., ZHOU, J., NAN, J., SHAO, S., ZHANG, J., LI, G.. Ultrafiltration membrane fouling caused by extracellular organic matter (EOM) from *Microcystis aeruginosa*: effects of membrane pore size and surface hydrophobicity. **Journal of Membrane Science**, v. 449, p. 58-66, 2014.

RAYA, A., SODAGARI, M., PINZON, N. M., HE, X., NEWBY, B. M. Z., JU, L. K.. Effects of rhamnolipids and shear on initial attachment of *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 in glass flow chambers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 9, p. 1529-1538, 2010.

SEKHON RANDHAWA, K. K.; RAHMAN, P. K.S.M.. Rhamnolipid biosurfactants—past, present, and future scenario of global market. **Frontiers in Microbiology**, v. 5, p. 454, 2014.

SIS, H.; BIRINCI, M. Effect of nonionic and ionic surfactants on zeta potential and dispersion properties of carbon black powders. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 341, n. 1-3, p. 60-67, 2009.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. **Introduction to membrane science and technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

TANG, C. Y.; KWON, Y.N.; LECKIE, J. O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. **Desalination**, v. 242, n. 1-3, p. 149-167, 2009.

TAWALBEH, M., AL MOJJLY, A., AL-OTHMAN, A., HILAL, N. . Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water. **Desalination**, 2018.

VELA, M. C. V., BLANCO, S. Á., GARCÍA, J. L., & RODRÍGUEZ, E. B. Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1-3, p. 232-241, 2009.

WANG, C., LI, Q., TANG, H., YAN, D., ZHOU, W., XING, J., WAN, Y. Membrane fouling mechanism in ultrafiltration of succinic acid fermentation broth. **Bioresource technology**, v. 116, p. 366-371, 2012.

WANG, F.; TARABARA, V. V. Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. **Journal of colloid and interface science**, v. 328, n. 2, p. 464-469, 2008.

XIE, Y. J., YU, H. Y., WANG, S. Y., XU, Z. K. Improvement of antifouling characteristics in a bioreactor of polypropylene microporous membrane by the adsorption of Tween 20. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 12, p. 1461-1465, 2007.

XU, J., WANG, Z., WANG, J., WANG, S. Positively charged aromatic polyamide reverse osmosis membrane with high anti-fouling property prepared by polyethylenimine grafting. **Desalination**, v. 365, p. 398-406, 2015.

YOSHIDA, K., TASHIRO, Y., MAY, T., OKABE, S. Impacts of hydrophilic colanic acid on bacterial attachment to microfiltration membranes and subsequent membrane biofouling. **Water research**, v. 76, p. 33-42, 2015.

YUAN, W.; KOCIC, A.; ZYDNEY, A. L. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage–cake filtration model. **Journal of Membrane Science**, v. 198, n. 1, p. 51-62, 2002.

ZERAIK, A. E.; NITSCHKE, M. Biosurfactants as agents to reduce adhesion of pathogenic bacteria to polystyrene surfaces: effect of temperature and hydrophobicity. **Current microbiology**, v. 61, n. 6, p. 554-559, 2010.

ZERAIK, A. E.; NITSCHKE, M. Biosurfactants as agents to reduce adhesion of pathogenic bacteria to polystyrene surfaces: effect of temperature and hydrophobicity. **Current microbiology**, v. 61, n. 6, p. 554-559, 2010.

ZHANG, R.; SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. **Advances in colloid and interface science**, v. 123, p. 213-229, 2006.

ZHONG, Z., LI, D., ZHANG, B., XING, W. Membrane surface roughness characterization and its influence on ultrafine particle adhesion. **Separation and purification technology**, v. 90, p. 140-146, 2012.

ZHU, B.; GU, T. Reverse hemimicelle formation of 1-decanol from heptane at the solution/graphite interface. **Colloids and Surfaces**, v. 46, n. 2, p. 339-345, 1990.