

THIAGO RANZANI DA COSTA

**Estudos de Biofilmes Microbianos em Membranas de
Osmose Reversa**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Microbiologia

Orientador: Prof. Dr. René Peter Schneider

Versão Original

São Paulo

2016

RESUMO

DA COSTA, T. R. **Estudos de Biofilmes Microbianos em Membranas de Osmose Reversa** 2016. 161 f. Tese (Doutorado em Microbiologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

Sistemas de membranas filtrantes, principalmente os de osmose reversa, estão sendo cada vez mais utilizados em diversos seguimentos de empresas (farmacêutica, tratamento de água, alimentícia e química), devido à diminuição do preço dos elementos filtrantes e da alta qualidade do produto obtido. O *biofouling* corresponde a um tipo de *fouling* inevitável, caracterizado pelo crescimento de microrganismos na superfície das membranas e liberação de EPS pelos mesmos; por isso, um melhor conhecimento sobre estas estruturas é necessário. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar o *biofouling* em diferentes membranas de osmose reversa colmatadas de diferentes indústrias pela técnica da autópsia e comparar com resultados obtidos com biofilmes de cultura pura formados em membranas de osmose reversa; além de verificar a influência de biofilmes na deposição de sais e ação de compostos químicos utilizados na limpeza química de membranas nos mesmos. A autópsia dos elementos colmatados mostrou uma grande quantidade de células viáveis porém, com concentrações de carboidratos muito baixas; diferentemente do que ocorreu quando biofilmes de cultura pura isolados destas membranas foram analisados, apresentando correlações fortes entre quantidade de células viáveis e macromoléculas como proteínas e, principalmente, carboidratos. Com relação à influência dos biofilmes na deposição de sais, dois dos quatro biofilmes de cultura pura apresentaram incorporação de bário em sua estrutura (revelado por análises de fluorescência de raios X), esta incorporação, provavelmente, ocorreu por troca iônica e não pela deposição de sulfato de bário. Compostos como hidróxido de sódio (pH = 12) e ácido clorídrico (pH = 2) apresentaram bons resultados na diminuição de células viáveis porém, a recuperação dos microrganismos foi menor com a utilização do ácido. Os compostos EDTA e SDS não foram eficazes na diminuição de viáveis.

Palavras-chave: *Biofouling*. Osmose Reversa. Autópsia de Membranas. Limpeza Química de Membranas.

ABSTRACT

DA COSTA, T. R. . **Biofilms Microbial studies in Reverse Osmosis Membranes**. 2016. 161 p. Ph.D. Thesis (Microbiology) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

Systems of filter membranes, especially reverse osmosis, are being increasingly used in various segments of companies (pharmaceutical, water treatment, food and chemical industries) due to the decrease in the price of the filter elements and high quality of the product. The biofouling corresponds to a type of inevitable fouling characterized by growth of microorganisms on the surface of the membrane and release of EPS by them; so a better understanding of these structures is necessary. This study aimed to characterize the biofouling in different reverse osmosis membranes addressed from different industries by the technique of autopsy and compared with results obtained with pure culture biofilms in reverse osmosis membranes; and to verify the influence of biofilms in the deposition of salts and action of chemical compounds used in chemical cleaning of membranes in them. The autopsy of clogged elements showed a lot of viable cells but with very low carbohydrate concentrations; unlike what occurred when biofilms isolated pure culture of these membranes were analyzed, showing strong correlation between number of viable cells and macromolecules such as proteins and especially carbohydrates. Regarding the influence of biofilms in the deposition of salts, two of the four pure culture biofilms showed barium incorporation in its structure (revealed by fluorescence analysis X-ray), this merger probably occurred by ion exchange and not by deposition barium sulfate. Compounds such as sodium hydroxide (pH = 12) and hydrochloric acid (pH = 2) showed good results in the decrease of viable cells however, the recovery of microorganisms was lower with use of the acid. EDTA and SDS compounds were not effective in reducing viable.

Keywords: *Biofouling*. Reverse osmosis. Membrane Autopsy. Membranes cleaning chemicals.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MEMBRANAS FILTRANTES

O processo de filtração por membranas é um processo em que a membrana é usada como uma barreira física seletiva para separar compostos, aplicando-se uma força dirigida através da membrana. Em um sistema de membranas, a corrente de água da alimentação é separada em duas, o produto ou permeado, contendo solutos que passaram através da membrana, e o concentrado, contendo solutos e partículas rejeitadas pela mesma (MALLEVIALLE; ODENDAAL; WIESNER, 1996).

A história recente das membranas filtrantes começou 250 anos atrás com o clérigo francês Abbe Nollet, quando ele observou o transporte de água através da bexiga de porco que cobria um jarro contendo vinho (LONSDALE, 1982). Cem anos mais tarde, em 1867, Moritz Traube preparou a primeira membrana artificial (TRAUBE, 1867). Em 1950, Hassler introduziu o primeiro conceito de dessalinização por membranas (GLATER, 1998). No final de 1950, a base para a osmose reversa atual foi estabelecida por pesquisas com membranas de acetato de celulose feitas por Reid e Breton (1959) e Loeb e Sourirajan (1960,1963). Reid e Breton foram os primeiros a demonstrar que filmes de acetato de celulose poderiam produzir água potável a partir de soluções salinas. Loeb e Sourirajan (1963) inventaram as membranas assimétricas de acetato de celulose com alta rejeição de sais e bom fluxo de água, tornando prática a dessalinização por membranas. O primeiro elemento em espiral foi desenvolvido pela empresa General Atomics em 1963. Em 1970, membranas de filme fino, onde uma camada ultrafina separadora de poliamida foi depositada sobre um suporte de membrana de ultrafiltração foram desenvolvidas, proporcionando um maior fluxo de água, maior rejeição de sais e com pressão de alimentação bem inferior a de membranas de acetato de celulose (BODDEKER, 1995).

Sistemas de membranas podem ser classificados considerando os seguintes parâmetros: força motriz, mecanismo de separação e propriedades de rejeição. No caso de processos de membranas por pressão, a força motriz é a diferença de pressão através da membrana. Exemplos de processos de separação por membranas que utilizam a pressão como força motriz incluem: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Uma subclassificação, geralmente adotada na prática, classifica as membranas de microfiltração e ultrafiltração como processos de separação de baixa pressão, e membranas de nanofiltração e osmose reversa como processos de separação de alta pressão. Microfiltração separa partículas com tamanhos de 0,1 – 0,5 micrômetros e ultrafiltração separa partículas de 0,005 – 0,05 micrômetros. Membranas de nanofiltração são utilizadas para a retenção de íons bivalentes, compostos orgânicos e inorgânicos com peso molecular maior do que cerca de 200 D. Membranas de osmose reversa

retêm íons monovalentes (99% de retenção) e constituem as membranas clássicas de dessalinização. Osmose reversa e nanofiltração são processos de separação por membranas em que a membrana densa permite a difusão do solvente e do soluto. Sais, compostos de baixo peso molecular e partículas são rejeitados fisicamente ou por exclusão de carga na superfície da membrana, resultando na separação destes compostos da água (LI, 1990).

1.2 OSMOSE REVERSA

Osmose reversa é um processo que utiliza membranas semipermeáveis que rejeitam constituintes dissolvidos presentes na água de alimentação. Esta rejeição ocorre devido à exclusão por tamanho, exclusão por carga e interações físico-químicas entre soluto, solvente e membrana (RADJENOVIC et al., 2008). A eficiência do processo depende de parâmetros operacionais, propriedades da membrana e da água de alimentação. Os tipos de módulos mais comercializados são os com configuração em espiral e fibra oca; estes últimos, possuem uma maior área de membrana e uma maior produção de permeado, mas são mais propensos à formação de *fouling* (MALAEB e AYOUB, 2011).

A água de alimentação entra sob pressão nos elementos de membrana, gerando duas correntes: o permeado, que representa o fluxo de água que atravessou/permeou as membranas, representando a água purificada; e o concentrado, que representa o fluxo de água com materiais rejeitados pelas mesmas (Figura 1). Estas membranas possuem a capacidade de reter íons monovalentes e permitem a passagem de moléculas de água. Os materiais mais comuns utilizados na fabricação das membranas são: acetato de celulose, poliamidas e outros polímeros (GARUD et al., 2011). Osmose reversa é um processo baseado em tecnologias de membranas utilizadas para a dessalinização. A utilização destas membranas na dessalinização da água do mar e reuso de águas são consideradas soluções promissoras para aumentar a disponibilidade de água para consumo (LEE et al., 2010).

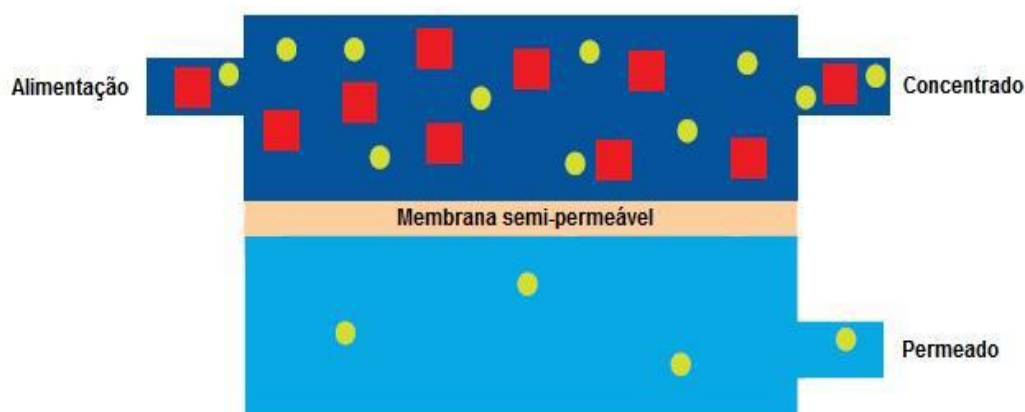


Figura 1 - Geração de duas correntes a partir da água de alimentação.

Fonte: Adaptado de Vrouwenvelder (2009).

1.2.1 Osmose Reversa: Utilização e Vantagens

O processo de osmose reversa é utilizado nas mais diversas atividades como: no tratamento de águas residuárias municipais (remoção de sólidos dissolvidos), na remoção de orgânicos e poluentes orgânicos de águas residuárias, na separação e concentração (recuperação) de diversos solutos e no tratamento de efluentes de diversos setores industriais (químico, petroquímico, eletroquímico, alimentos, papéis) (SANTOYO et al., 2004).

Sistemas de osmose reversa também estão sendo utilizados para a remoção de matéria orgânica como: aditivos plásticos, pesticidas, compostos farmacêuticos, benzeno e tolueno. (XU et. al., 2005).

As principais vantagens na utilização desses sistemas são: facilidade de operação e manutenção, poluentes inorgânicos e orgânicos podem ser removidos simultaneamente, utilizam menos energia, quando comparados com outras tecnologias (3-9,4 Kwh/m³ de produto), normalmente operam na temperatura ambiente, reduzindo problemas de incrustação e corrosão, a estrutura modular deste processo aumenta a flexibilidade na construção das plantas, além da possibilidade do funcionamento em conjunto com outros processos (oxidação, adsorção, tratamentos biológicos e outros) para produzir, por exemplo, águas de reuso (GARUD et al., 2011).

1.2.2 Elementos de Membrana de Osmose Reversa de Configuração Espiral

1.2.2.1 Estrutura e Materiais para Fabricação de Membranas

Em princípio, qualquer material que permita a síntese de filmes com porosidade controlada pode ser utilizado para a fabricação de membranas. Na prática, entretanto, o mercado de saneamento básico é dominado por membranas fabricadas com polímeros orgânicos. O alto custo de fabricação ainda restringe o uso de membranas inorgânicas (cerâmicas de óxidos de zircônio, alumínio ou titânio, aço inoxidável) a nicho de mercado que envolve tratamento de soluções agressivas (pH muito baixo ou muito alto, soluções oxidantes), de altas temperaturas ou de alto valor agregado (SCHNEIDER; TSUTIYA,2001).

As membranas produzidas e utilizadas atualmente são as chamadas membranas de terceira geração ou membranas compostas. Estas membranas consistem em uma camada fina de polímero depositada em um ou mais suportes porosos (o polímero destes suportes porosos é quase sempre diferente do polímero da membrana). A figura 2 mostra um esquema deste tipo de membrana. A fina camada, que corresponde à membrana, determina o fluxo e as características de separação, os polímeros abaixo da membrana servem apenas como um suporte mecânico, não afetando as propriedades de transporte da mesma. O polímero que forma a membrana é extremamente fino (0,2 μm ou menos), permitindo um alto fluxo de água (BAKER, 1990).

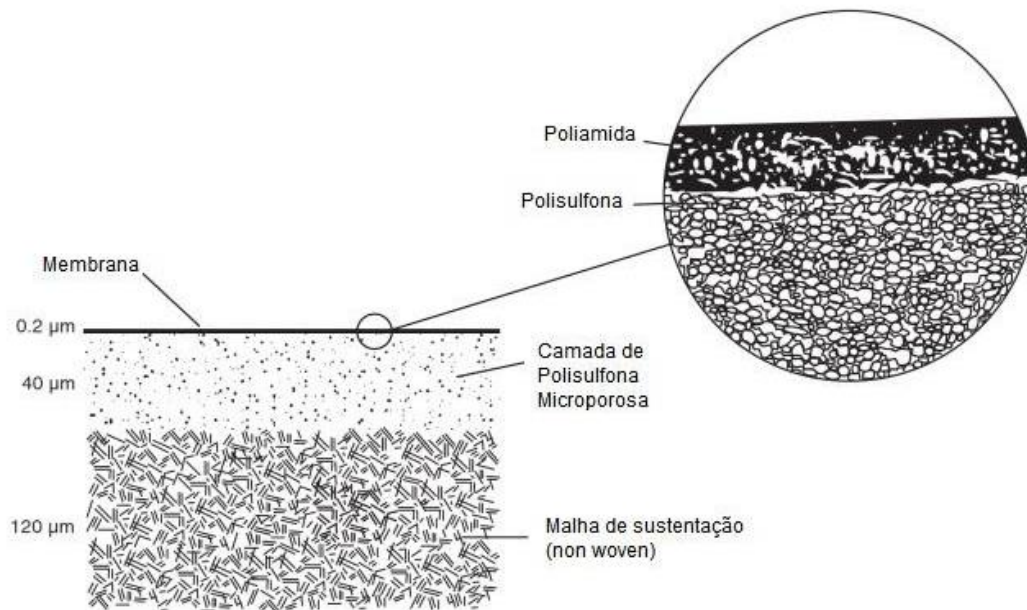


Figura 2 - Representação de uma folha de membrana assimétrica de osmose reversa. A membrana em si representa apenas 1% da espessura do suporte poroso.

Fonte: Adaptado de Bergman (2007).

Nos elementos de membrana de configuração espiral, folhas de membranas são enroladas em volta de um tubo perfurado denominado coletor de permeado (Figura 3). Para que este sistema seja funcional é necessário garantir a alimentação contínua com água sob pressões que podem atingir até 90 bar na dessalinização de água do mar, a remoção contínua do permeado e a separação dos canais de alimentação, onde circula água bruta, do canal de permeado, por onde escoar a água filtrada na pressão atmosférica.

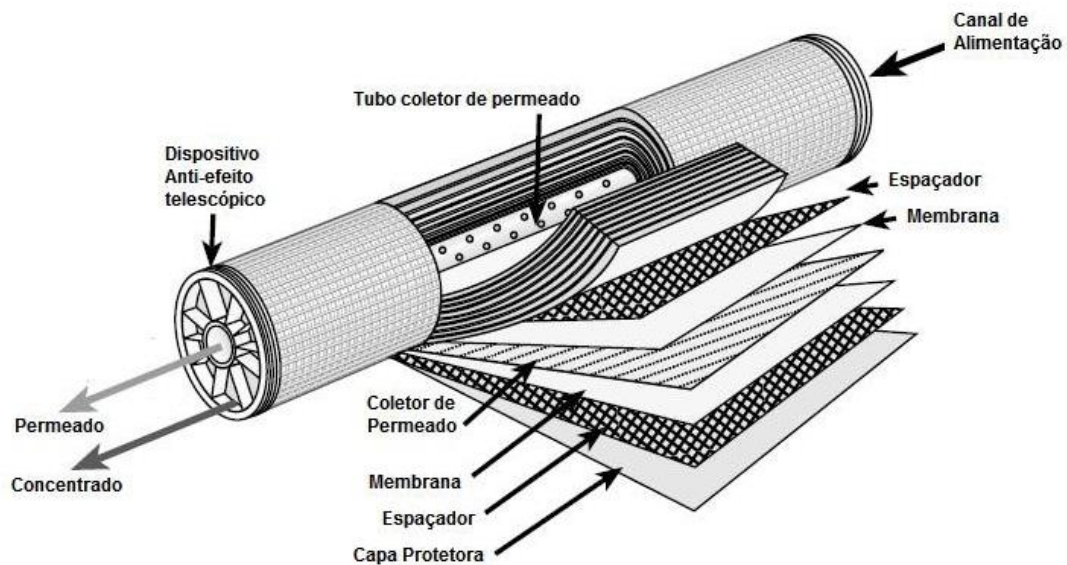


Figura 3 - Módulo de membrana em espiral. Fonte: Adaptado de Wagner (2001).

Para maximizar a quantidade área de membrana por volume, as folhas planas de membrana de osmose são acondicionadas em pacotes. Cada pacote consiste de duas folhas de membranas separadas por um espaçador de permeado, sendo que o verso da membrana fica em contato com o espaçador. Para garantir a estanqueidade do canal de permeado, as membranas são coladas nos três vértices formando um envelope; o vértice que não foi colado é conectado ao tubo coletor, de forma que o permeado possa escoar para o tubo (Figura 4). Um elemento de membrana contém um grande número destes envelopes, que são separados entre si pelo espaçador de alimentação. O espaçador de alimentação é uma tela bem mais aberta do que o espaçador de permeado, e tem como função, manter o canal de alimentação aberto no elemento e gerar turbulência e mistura, aumentando o transporte de massa próximo da superfície da membrana, removendo os compostos rejeitados pela mesma (Figura 5). O escoamento da água de alimentação, do permeado e do concentrado em um envelope de membrana é mostrado na figura 6.

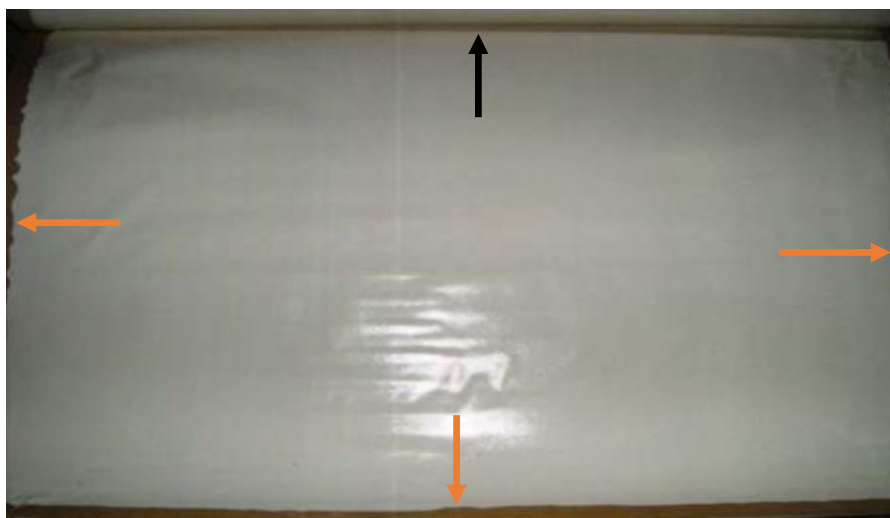


Figura 4 - Elemento aberto de osmose reversa mostrando um envelope de membrana. As setas vermelhas indicam os vértices que foram colados e a seta preta, indica o vértice que não foi colado e está em conexão com o canal de permeado.



Figura 5 - Elemento de osmose reversa fechado (A) e após abertura do elemento em (B). A coloração escura dos envelopes de membrana se deve ao acúmulo de depósitos em suas superfícies (fouling). O espaçador de alimentação (C) localiza-se entre os envelopes de membrana

gerando turbulência e mistura. O espaçador de permeado (D) é uma tela muito fina que se localiza dentro de cada envelope de membrana.

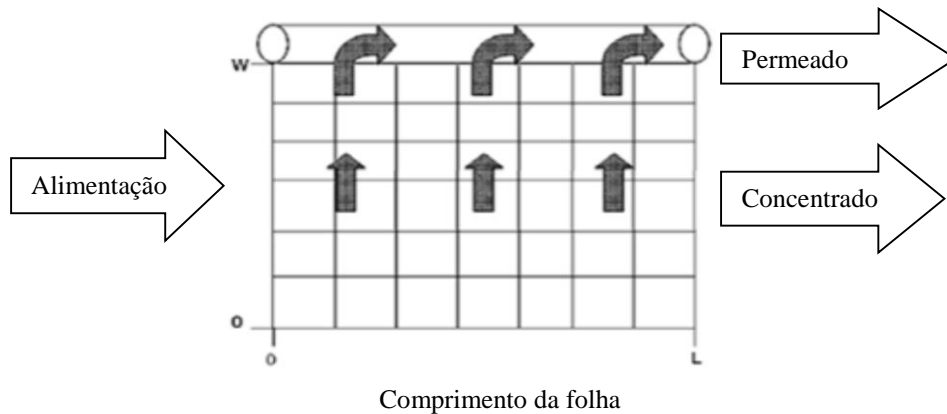


Figura 6 - Esquema do fluxo de água da alimentação, do permeado e do concentrado em um envelope de membrana. O fluxo de água de alimentação dentro de um elemento é tangencial à membrana. O permeado se difunde pela membrana e escoar dentro do envelope para o coletor de permeado (setas escuras).

Fonte: Schwinge et al., 2004.

1.2.2.2 Descrição de um Processo de Osmose Reversa

Plantas com elementos de membranas de osmose reversa na configuração espiral, frequentemente, utilizam vários estágios de processo. O número de elementos utilizados é uma função da produção desejada. Estas plantas podem ser configuradas em uma variedade de arranjos de um único passo, ou vários arranjos, com recirculação de permeado (MULDER, 1996).

A escolha entre as várias configurações depende do critério utilizado pelo comprador, assim como a eficiência de separação requerida, o tipo e volume do fluido a ser processado e do tamanho da planta (MACINTOSH, 2002).

Os elementos de membranas são combinados em série dentro dos vasos de pressão, e estes, são dispostos em paralelo para formar um estágio (Figura 7). Estes estágios são combinados em série para formar arranjos. Dependendo do tamanho da planta e da produção desejada, existem três configurações principais de arranjos de osmose reversa (SCHWINGE et al., 2004). A figura 8 mostra os três principais arranjos de osmose reversa. O arranjo 8(a) é

realizado conectando vários vasos de pressão em série. Esta configuração é limitada pelo potencial de formação de *fouling* devido ao grande fluxo de água da alimentação e pela bomba de pressão que limita o tamanho dos vasos. Como a pressão de alimentação fornecida pela bomba é igual em todos os vasos (na realidade ela é um pouco menor nos vasos subseqüentes, devido à perda de carga nos canais de alimentação), a força-motriz da filtração diminui nos vasos subseqüentes devido ao aumento progressivo da pressão osmótica do concentrado, causando uma redução da taxa de transferência de massa e aumento na formação de *fouling* (FAZILET, 2000). Arranjos em paralelo como mostrado na figura 8(b), consistem em um número de vasos de pressão em paralelo e são capazes de acomodar um maior número de elementos. O comprimento total dos vasos de pressão é limitado no arranjo em série. Quando o fluxo da alimentação é reduzido significativamente ao longo dos vasos de pressão, devido à permeação, a configuração do arranjo cônico, como é mostrada na figura 8(c) é utilizada. Esta é uma melhor opção de projeto, pois permite uma redução da área transversal ao longo do comprimento do vaso de pressão proporcional à redução da taxa de fluxo. Este arranjo é, às vezes, chamado de “árvore de natal” (MULDER, 1996). Apesar de mais capaz de lidar com fluxos de alimentação reduzidos, o arranjo cônico pode requerer altas pressões antes do primeiro estágio. O aumento da concentração pode também reduzir a pressão a níveis muito baixos; nestes casos, bombas inter estágios, como mostrado na figura 8(d), são usadas para aumentar a pressão e assim melhorar a transferência de massa (SCHWINGE et al.,2004).



Figura 7 - Unidades básicas que integram um sistema de osmose reversa.

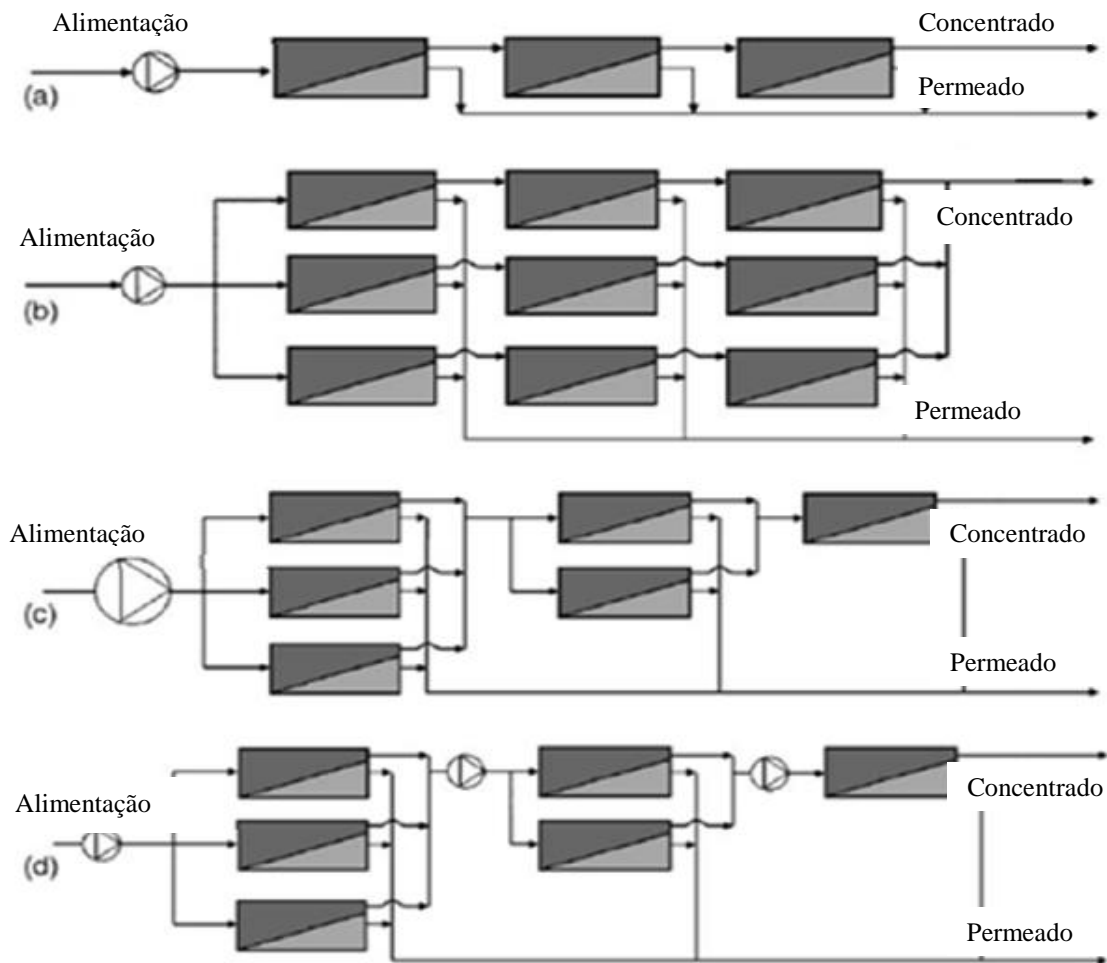


Figura 8 - Diferentes arranjos de sistemas de osmose reversa: (a) arranjo em série, (b) arranjo em paralelo, (c) arranjo cônico e (d) arranjo cônico com bombas entre os estágios.

Fonte: Macintosh (2002).

1.3 CONCENTRAÇÃO POLARIZAÇÃO

A formação de depósitos é suportada pela concentração polarização da corrente de alimentação diretamente na superfície da membrana. Uma vez que a solução passa através de uma membrana seletiva que separa componentes da solução, a concentração dos compostos separados começa a aumentar na superfície da membrana. Este fenômeno não ocorre apenas em membranas de osmose reversa, mas também, em outros tipos de membranas. A figura 9 mostra o princípio da concentração polarização em uma membrana com fluxo tangencial, como em membranas de osmose reversa. A figura mostra que a concentração aumenta até a uma certa distância (r_B) chamada 'boundary layer'.

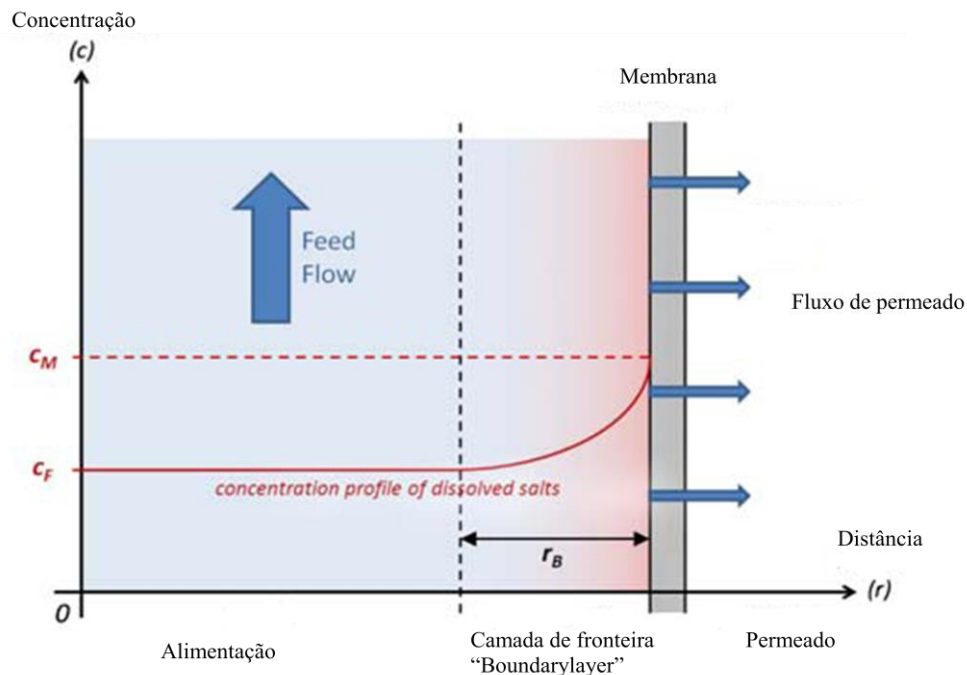


Figura 9 - Perfil da concentração de sais dissolvidos e sólidos suspensos da água de alimentação (C_F) para a superfície da membrana (C_M).

A espessura da camada de concentração polarização é altamente dependente da turbulência da corrente de alimentação. Quanto mais turbulência ocorrer no fluxo de alimentação, mais fina será a camada. Este fenômeno é um estágio preliminar para ocorrência do *fouling* e incrustação, devendo ser controlado. Um controle efetivo é a turbulência do fluxo de alimentação criada pela alta velocidade do fluxo e um espaçador com design apropriado. Um alto fluxo de permeado aumenta a camada de concentração polarização; o fluxo ou a pressão aplicada, não deve exceder a um valor limite, enquanto que a velocidade do fluxo da corrente de alimentação, não deve ser inferior a um certo limite. O fenômeno ilustrado na figura 9 também diminui a rejeição de sais e o fluxo de permeado, devido à concentração existente, assim como, uma maior pressão osmótica na superfície da membrana do que na solução de alimentação (KOLK et al., 2013).

A concentração polarização não inclui a formação de tortas de filtro, de camadas de gel, de sais precipitados ou de biofilmes microbianos, que são conseqüências da formação da camada de concentração polarização (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

O fenômeno da concentração polarização é indesejável por três razões: primeiro, a pressão osmótica perto da superfície da membrana aumenta, sendo necessário um aumento de pressão para manter o fluxo de permeado; segundo, com este fenômeno, ocorre um aumento da

concentração do soluto no permeado e, terceiro, ocorre um aumento na probabilidade de formação de *fouling*.

O fenômeno concentração polarização não é considerado como *fouling*, pois embora seja responsável pelo declínio do fluxo de permeado, uma vez cessado o processo de filtração, o fenômeno desaparece (SHIRAZI et al., 2010).

1.4 FOULING DE MEMBRANAS

O maior problema em processos de osmose reversa é o rápido declínio do fluxo de permeado com o tempo, devido ao *fouling* de membranas.

A operação de sistemas de membranas pode ocorrer com fluxo constante de permeado com pressão transmembrana variável (TMP) ou, com TMP constante e fluxo de permeado variável. As membranas utilizadas no tratamento de água e reuso são categorizadas em: membranas de baixa pressão (microfiltração e ultrafiltração operadas com pressões geralmente inferiores a 100 – 200 kPa) e de altas pressões (nanofiltração e osmose reversa operadas com pressão superior a 200 kPa) (GUO et al., 2012).

O *fouling* de membranas se manifesta como um aumento da TMP para manter um fluxo de permeado determinado ou, como uma queda do fluxo, quando o sistema é operado a pressão constante. São classificados como *fouling* reversível ou irreversível e, esta classificação, dependerá do modo de operação e limpeza dos sistemas de membranas. *Fouling* reversível ocorre devido à formação da camada de torta de materiais rejeitados pela superfície das membranas. A recuperação do fluxo de permeado nesses casos ocorre por retrolavagem, nos sistemas de microfiltração e ultrafiltração, e limpeza química, em sistemas de nanofiltração e osmose reversa. *Fouling* irreversível caracteriza-se por mecanismos de quimiossorção e obstrução dos poros e o fluxo de permeado não é recuperado por retrolavagem e limpeza química. Neste caso, as membranas precisam ser tratadas extensivamente com produtos de limpeza química ou devem ser substituídas por novos elementos (GUO et al., 2012).

A formação do *fouling* é causada por uma complexa interação física e química entre seus vários constituintes e entre estes e a superfície das membranas. O transporte de massa pode conduzir a adesão, acumulação ou adsorção de materiais nas membranas e/ou dentro dos poros das mesmas. De acordo com Li e Elimelech (2004), o *fouling* de membranas e suas características são determinados pela composição da água de alimentação, a concentração dos principais constituintes, a química da água (pH, força iônica, e concentração de cátions divalentes), propriedades da membrana (morfologia da superfície, hidrofobicidade, carga e tamanhos de moléculas retidas), temperatura, modo de operação e condições hidrodinâmicas (fluxo inicial de

permeado e velocidade de escoamento). Por isso, qualquer fator que possa mudar as características hidrodinâmicas da membrana e as características químicas da água de alimentação poderá afetar toda a performance da membrana (ZHOU; SMITH, 2002). Consequentemente, os efeitos químicos e físicos irão controlar o grau de deposição, assim como, irão determinar a severidade do *fouling* e qual estratégia será efetiva no seu controle (PEARCE, 2007). Normalmente, o *fouling* pode ser classificado em quatro categorias: particulado, orgânico, inorgânico e microbiológico (*biofouling*). A tabela 1 mostra os tipos de *fouling* e suas conseqüências em sistemas de osmose reversa.

Tabela 1 - Tipos e características de *fouling* e consequências destes em sistemas de osmose reversa.

Fonte: Adaptado de PEÑA, et al., 2013.

Tipo de Fouling	Composição Química	Características	Problemas
Biofilme/Matéria Orgânica	Derivados de proteínas/carboidratos. Grande quantidade de microrganismos.	Viscoso.	Aumenta a ΔP e passagem de sais, diminui o fluxo de permeado. Mais freqüente nos primeiros elementos.
Material coloidal	Mais de 90% (aluminossilicatos)	Conglomerado de pequenas partículas.	Aumenta a ΔP e diminui o fluxo de permeado. Gradualmente, afeta todas as membranas do vaso começando pelos primeiros. Deficiência no pré-tratamento.
Inorgânico	Carbonato de cálcio, fosfato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e sílica*	Formas cristalinas exceto para sílica, que é amorfa.	Diminuição da rejeição de sais e do fluxo de permeado. Geralmente afetam os últimos elementos do vaso.
Metais	Ferro, alumínio, manganês	Depósito amorfo.	Diminuição do fluxo. Deficiência no pré-tratamento.

* Sílica foi incluída no grupo dos inorgânicos, devido à dificuldade em se distinguir sílica coloidal e sílica precipitada.

2 OBJETIVO DA TESE

O objetivo central desta tese é a análise do *fouling* de membranas de osmose reversa (utilizando a técnica da autópsia, com o intuito de verificar a causa da colmatação de diferentes elementos utilizados em setores industriais diversificados e, por meio disso, testar diferentes produtos químicos como: ácidos, bases, surfactantes e agentes quelantes, individualmente e combinados, em diferentes tempos, para a verificação da remoção do *fouling* nestas membranas) e, análise do *biofouling* formado nestas membranas (comparação das estruturas dos biofilmes formados em sistemas reais de osmose reversa com biofilmes de cultura pura formados em células de fluxo de bancada, verificar se existe alguma relação do biofilme formado na superfície das membranas na deposição de sais e analisar a ação de produtos químicos utilizados na limpeza química de membranas (ácidos, bases, surfactantes e agentes quelantes) nas bactérias contidas no biofilme).

Este projeto é relevante, pois:

- (a) uma das principais características de biofilmes microbianos é a presença de uma substância extracelular polimérica constituída, principalmente, por carboidratos. Grande parte do conhecimento sobre a estrutura dos biofilmes advém da formação destas estruturas utilizando culturas puras em um ambiente controlado; diferente do que ocorre, por exemplo, em sistemas reais de osmose reversa, no qual diferentes tipos de microrganismos, compostos orgânicos e inorgânicos estão presentes.
- (b) praticamente não há pesquisas executadas com rigor científico de limpeza química de membranas de osmose reversa oriundas de plantas em operação comercial (real). Pesquisas acadêmicas de formação de camadas de *fouling* ou de limpeza destas camadas geralmente são executadas com sistemas onde a natureza dos elementos depositados na superfície da membrana é conhecida, onde a diversidade destes componentes é limitada e os depósitos são formados após tempos relativamente curtos de exposição. Em sistemas reais, as membranas são colmatadas por uma diversidade muito grande de compostos bióticos e abióticos, depositados em intervalos de tempos muito maiores (vários meses a vários anos);
- (c) outro aspecto importante que será estudado no projeto é o papel do biofilme microbiano formado na superfície das membranas na deposição de sais. Esta estrutura biológica geralmente é considerada no aspecto de colmatação biológica, mas não de colmatação química.

3 CONCLUSÕES

A autópsia dos elementos colmatados mostrou uma grande quantidade de células viáveis porém, com concentrações de carboidratos muito baixas; diferentemente do que ocorreu quando biofilmes de cultura pura isolados destas membranas foram analisados, apresentando correlações fortes entre quantidade de células viáveis e macromoléculas como proteínas e, principalmente, carboidratos. Com relação à influência dos biofilmes na deposição de sais, dois dos quatro biofilmes de cultura pura apresentaram incorporação de bário em sua estrutura (revelado por análises de fluorescência de raios X), esta incorporação, provavelmente, ocorreu por troca iônica e não pela deposição de sulfato de bário. Compostos como hidróxido de sódio (pH = 12) e ácido clorídrico (pH = 2) apresentaram bons resultados na diminuição de células viáveis porém, a recuperação dos microrganismos foi menor com a utilização do ácido. Os compostos EDTA e SDS não foram eficazes na diminuição de viáveis.

REFERÊNCIAS*

BAKER, R. Membrane and Module Preparation. **Membrane Separation Systems**, v. 2, n. 2, p. 119-123, 1990.

BODDEKER, K. W. Commentary: Tracing membrane science. The early history of membrane science selected papers celebrating. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 1, p. 65-68, 1995.

GARUD, R. M.; KORE, S. V.; KORE, V. S.; KULKARNI G. S. A Short Review on Process and Applications of Reverse Osmosis. **Universal Journal of Environmental Research and Technology**, v.1, n.3, p.233-238, 2011.

GLATER, J. The early history of reverse osmosis membrane development. **Desalination**, v. 117, n. 1-3, p. 297-309, 1998.

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

LEE, S.; ELIMELECH, M.; BOOA, C.; HONGA, S. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO). **Journal of Membrane Science**, v. 365, p. 34-39, 2010.

LI, K. Membrane Science and Membrane Separation Processes. **Journal of Membrane Science**, v. 52, n. 2, p. 205-219, 1990.

LI, Q.; ELIMELECH, M. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 17, p. 4683-4693, 2004.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea Water Demineralization by Means of a Semi permeable Membrane. **Sea Water Research**, v. 2, n. 1, p. 60, 1960.

LONSDALE, H. K. The growth of membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 10, n. 2-3, p. 81-181, 1982.

MALAEB, L.; AYOUB, G. M. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. **Desalination**, v. 267, p. 1-8, 2011.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P. E.; WIESNER, M. R. **Water Treatment Membrane Processes**. New York: Ed. McGraw-Hill, 1996.

MULDER M. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 1996.

PEÑA, N.; GALLEGOA, S.; DEL VIGO, F.; CHESTERSB, S.P. Evaluating impact of fouling on reverse osmosis membranes performance. **Desalination and Water Treatment**. v.51, p.958–968, 2013.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; VENTURAC, F.; BARCELO, D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. **Water Research**, v. 42, p. 3601–3610, 2008.

SANTOYO, B.; CARRASCO, G. J. L.; GOMEZ, G. E.; MARTIN, M. M. F.; MONTESINOS, H. A. M. Spiral wound membrane reverse osmosis and the treatment of industrial effluents. **Desalination**, v.160, p.151-158, 2004.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. Edição. São Paulo: ABES, 2001. 234 p.

SCHWINGE, J.; NEAL, P. R.; WILEY, D. R.; FLETCHER, D. F.; FANE, A. G. Spiral wound modules and spacers Review and analysis. **Journal of Membrane Science**, v. 242, p.129-153, 2004.

TRAUBE, M. Physiologie und Wissenschaftliche Medicin. In: REISCHERT, T.; DUBOISREYNOLDS, R. (Ed.). **Archiv fur Anatomie**. Leipzig, 1867.

WAGNER, J. **Membrane filtration handbook: practical tips and hints**. 2nd ed. Osmonics, 2001.

XU, P.; DREWES, J.E.; BELLONA, C.; AMY, G.; KIM, T.U. Rejection of Emerging Organic micro pollutants in nanofiltration reverse osmosis membrane applications. **Water Environ. Res.**, v. 77, p.40-48, 2005.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.1, p. 247-264, 2002.

*De acordo com: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.