

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0604068-3 A**



(22) Data de Depósito: 15/09/2006
(43) Data de Publicação: **29/04/2008**
(RPI 1947)

(51) Int. Cl.:
B01D 61/14 (2008.04)
B01D 67/00 (2008.04)
B01D 69/04 (2008.04)

(54) Título: PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL PARA RETENÇÃO DE MICRORGANISMOS EM ESTRUTURAS MICROPOROSAS À BASE DE (ALFA)-ALUMINA - PRATA METÁLICA, MEDIANTE IMPREGNAÇÃO POR SOLUÇÃO PORTADORA DE NANO-PARTÍCULAS DE PRATA - ISP

(57) Resumo: Processo de microfiltração tangencial para retenção de microrganismos em estruturas microporosas à base de α -alumina - prata metálica, mediante Impregnação por Solução Portadora de nano-partículas de prata - ISP. Trata-se a presente invenção de um processo de microfiltração tangencial para retenção/eliminação da bactéria *Escherichia coli* em estruturas microporosas à base de α -alumina (Al_2O_3) - prata metálica, empregados em tratamento de águas residuárias, mediante Impregnação por Solução Portadora de nanopartículas de prata, com o objetivo de desenvolver uma tecnologia relevante para melhorar o desempenho do processo de retenção de microrganismos.

(71) Depositante(s): Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (BR/SP)

(72) Inventor(es): Elson Longo da Silva, Renata Natsumi Haneda, Sérgio Rodrigues Fontes, Carlos Alberto Fortulan, Benedito de Moraes Purqueiro, Luiz Fernando Porto

(74) Procurador: Ednéa Casagrande Pinheiro

5 Trata-se a presente invenção de um processo de microfiltração tangencial para retenção/eliminação da bactéria *Escherichia coli* (*E. coli*) em estruturas microporosas do tipo monocamada e bicamada à base de α -alumina (Al_2O_3) – prata metálica, empregados em tratamento de águas residuárias, 10 mediante Impregnação por Solução Portadora de nano-partículas de prata, com o objetivo de desenvolver uma tecnologia relevante para melhorar o desempenho do processo de retenção de microrganismos.

No processo de separação utilizaram-se tubos microporosos de α -alumina (Al_2O_3) e membranas comerciais de tamanho médio de poros no valor de 0,8 e 1,2 μm . Os tubos microporosos cerâmicos foram sinterizados à temperatura entre 1350 e 1500 $^{\circ}\text{C}$, os quais foram caracterizados pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, constatando o tamanho médio de poros de 0,3 a 0,5 μm . Após a sinterização, os tubos cerâmicos foram sujeitos à impregnação com citrato de prata (material bactericida). As membranas comerciais também passaram pelo mesmo processo de impregnação. Com o uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada uma caracterização da morfologia e da composição dos meios microporosos. Ensaios experimentais do processo de microfiltração foram realizados com soro de leite, com o objetivo de estudar a

influência de parâmetros fluidodinâmicos tais como: número de Reynolds e pressão transmembrana, além de analisar a retenção da bactéria, *Escherichia coli*, em regime de escoamento para Reynolds entre 2700 e 32000 e pressões transmembrana entre 1 e 4 bar. O permeado foi analisado seguindo normas da 20ª. Edição dos Métodos Padrões para Análise de Água e Esgoto, e todos os experimentos seguiram padrões de segurança para minimizar a possibilidade de contaminação do meio junto à análise do material filtrado. A manutenção fisiológica das bactérias foi controlada com os parâmetros de pH e temperatura, respectivamente mantidos entre 6 e 7,0 e de 25 - 30°C $\pm$ 1 °C. Nestas condições de escoamento, da solução e do meio filtrante, o processo foi considerado satisfatório com vazões transmembrana entre 10 L/(h.m²) e 120 L/(h.m²).

Como se sabe, a microfiltração (MF) é um processo que utiliza o gradiente de pressão como força motriz, junto a uma superfície permeável (membrana) que visa a separação de partículas, onde existem vários parâmetros de suma importância no estudo deste processo.

A membrana é uma barreira fina através da qual solventes e solutos são transportados seletivamente (DEL COLLE, 2005). Os tipos destas estruturas (isótropa, anisótropa ou do tipo "composite") foram desenvolvidos ao longo dos anos para serem aplicadas no processo de microfiltração com o objetivo principal de realizar a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusividade, etc) (LAPOLLI, 1998).

A microfiltração com membranas é um processo de relevância que vem atualmente se destacando no vasto mercado da engenharia de processos. Este processo é relevante para retenção microbiana nas áreas de ciências biológicas, da saúde e alimentícias (RIPPERGER e ALTMANN, 2002).

Em laticínio utiliza-se atualmente o processo de microfiltração para remoção de bactérias e retenção de gordura e proteínas de soro de alto peso molecular, de pequenas proteínas de soro, nitrogênio não protéico (NPN), lactose e minerais de baixo peso molecular (GEAFILTRATION, 2006).

Estudou-se a aplicação do processo de microfiltração tangencial até mesmo em fábricas de tintas e na indústria têxtil, visando-se a descontaminação de suas águas residuárias, principalmente por microrganismos que causavam a deterioração relacionada à qualidade do processo e a validade do produto. O uso da microfiltração tangencial, além de apresentar menos problemas operacionais, gerou um permeado com qualidade confiável (DEY et al. 2004).

Pode-se dizer que uma das mais utilizadas estruturas no processo de retenção de microrganismos é membrana compósita, uma vez que ela apresenta boa resistência aos agentes químicos ($1 < \text{pH} < 14$), aos solventes, aos oxidantes, a fortes pressões, altas temperaturas e possui alta porosidade que conduz a elevadas taxas de filtração a pequenas diferenças de pressão. Essas estruturas cerâmicas são formadas de um suporte poroso que assegura as funções mecânicas e de uma película ativa de pouca espessura que assegura as funções separativas (MOULIN, 1987).

O processo com uso de membranas cerâmicas possui aspectos favoráveis, como por exemplo, a limpeza das membranas pode ocorrer sem produtos químicos, via queima de matéria orgânica, podendo ainda, o material filtrante e cerâmico ser
5 reciclado (DEL COLLE, 2005).

Há estudos que mostram que para o processo de microfiltração tangencial ser eficaz à retenção de microrganismos, o tamanho dos poros do módulo filtrante tem que ser menor que o diâmetro das bactérias (aproximadamente $0,5\mu\text{m}$, no caso da *E. coli*). Isto implica em redução da vazão transmembrana, o que para
10 um processo industrial de tratamento de água residuária é inviável. Porém, para se obter um filtrado de boa qualidade, utilizando-se estruturas microporosas de tamanho de poros maior, é necessário o desenvolvimento de tecnologias inovadoras.

15 Sabe-se que a prata tem sido utilizada durante séculos na atividade de purificação da água e de tratamento médico. Ela é um biocida que tende atingir múltiplos sítios dentro ou na própria célula bacteriana e, portanto, ter atividade de amplo-espectro.

Estudos já comprovaram que dependendo da
20 quantidade de íons de prata, da condição do meio onde está aplicado, e dos tipos de colônias de microrganismos, pode-se fazer o produto atuar não só na eliminação microbiana, mas na manutenção de uma atividade de "hibernação" destas colônias, vedando suas atividades proliferativas (SALVO, 2005).

25 Para fins particulares da ação bactericida, é interessante que a membrana ou superfície seletiva seja quimicamente ativa

pela ação da prata. Há dois tipos de ações da prata do ponto de vista microbiológico:

I-) Devido à liberação do íon de prata na água ou no ar (ambiente úmido), ocorre a ação catalítica do íon de prata destruindo a membrana plasmática das bactérias, pela diferença de potencial (eletropotência) entre a parte interna e externa das células (SALVO, 2005);

II-) Outra ação deve-se ao íon de prata no ambiente úmido (água ou ar) penetrar na membrana plasmática da célula bacteriana, destruindo o citoplasma da célula (SALVO, 2005).

A aplicação de prata coloidal em seres humanos, em grande número de casos, tem apresentado resultados positivos surpreendentes. Para uso interno, oral ou hipodérmico, tem a vantagem de ser rapidamente fatal aos parasitas sem qualquer ação tóxica na pessoa. Hoje, a prata é utilizada em tratamentos médicos de pacientes com queimaduras, a fim de prevenir infecções, em recém-nascidos para evitar a cegueira, na fabricação de cosméticos isentos de bactérias, em filtros de água potável e em obturação de dentes, auxiliando na prevenção de um reaparecimento de cáries (PERCIVAL, BOWLER, RUSSEL, 2005).

Sabe-se que a resistência ao agente antimicrobiano pode ocorrer ou por mecanismos intrínsecos ou por mecanismos adquiridos, na qual a resistência adquirida pode surgir ou por mutação ou pela aquisição de vários tipos de materiais genéticos na forma de plasmídios, transposons e auto-replicação de DNA extra-cromossômico (MCDONNELL e RUSSELL, 1999).

Pesquisas biomédicas, utilizando medicamentos à base de prata mostraram que nenhum organismo patogênico, seja micróbio, vírus ou fungo, pode viver mais que alguns minutos na presença, mesmo de traços, de prata metálica, diferentemente da
5 ação dos antibióticos (PERCIVAL, BOWLER, RUSSEL, 2005).

No caso dos antibióticos, os microrganismos adquiriram resistência aos mesmos, devido ao uso exagerado de vários medicamentos durante um longo período. Visando minimizar e prevenir que essa situação se repita com a ação da prata, surge em
10 diversos estudos, a preocupação com uso da prata. Sendo necessário o aparecimento de tecnologias relacionadas a prata cada vez mais eficazes e com menor risco de resistência ao bactericida.

De acordo com este enfoque, foi desenvolvido um novo processo de microfiltração tangencial para retenção de
15 microrganismos em estruturas microporosas à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ag}_{(m)}$, empregados em água residuária de laticínios, objeto do presente pedido de patente, mediante Impregnação por Solução Portadora de Prata.

Os tubos cerâmicos micro-porosos compostos de α -
20 alumina foram sinterizados a 1450°C durante 1 hora, obtendo-se assim, o tamanho médio de poros de $0,5\mu\text{m}$. Em seguida, foram submetidos à impregnação por solução portadora de prata (bactericida) através do processo de adsorção por capilaridade durante aproximadamente 14 horas. Esta Solução Portadora de
25 Prata foi desenvolvida mediante a mistura de ácido cítrico e nitrato de prata em água destilada, na proporção de 3 mols de ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – Labsynth Produtos para laboratório P.A.-ACS)

para 1 mol do nitrato de prata (AgNO_3 Merck 99,9%). A oxidação da prata foi evitada, encapando-se o b quer onde a solução estava sendo preparada com um papel cartão preto. Após a impregnação, realizou-se a queima dos tubos cerâmicos em atmosfera de nitrogênio para que se formasse prata metálica e eliminasse as possíveis impurezas e a matéria orgânica do citrato met lico. A temperatura de queima das estruturas cerâmicas e o tempo de calcinação foram: 100 C/1hora; 200 C/1hora; 300 C/2 horas e 600 C/1hora, onde a taxa de aquecimento foi de 10 C/min.

10 Importante ressaltar que os tubos cerâmicos podem ser submetidos a outras impregnações adicionais e tratamentos térmicos, dependendo da concentração que se deseja obter de prata metálica na estrutura cerâmica.

Os ensaios dos tubos cerâmicos foram feitos numa bancada experimental de microfiltração, onde se analisou o desempenho deles na retenção de bactérias encontradas na água residuária do soro de leite. Para que esta bancada fosse utilizada (antes e após o processo de microfiltração), fez-se a sua limpeza e esterilização com detergente neutro e/ou enzimático e formaldeído 40%, respectivamente. Para se reutilizar as estruturas cerâmicas, realizou-se a queima das mesmas   900 C x 1 hora para a eliminação da matéria-orgânica e possíveis resíduos.

15
20

No processo de microfiltração, os parâmetros fluidodinâmicos e físico-químicos foram controlados, ou seja, a pressão transmembrana foi variada no intervalo de 1-4bar, o número de Reynolds foi variado de $Re \approx 3500$ a $Re \approx 32000$, a temperatura foi mantida de 20-35 C e o pH foi mantido a 7,0. Este processo foi feito sem interrupções para mudanças de pressão,

25

tendo duração de 200 minutos. A massa do permeado medida em balança semi-analítica digital foi transformada para a unidade $L/(h.m^2)$. A análise microbiológica do permeado foi realizada seguindo-se a 20ª. Edition Standard of Methods for Examination of
5 water and wastewater, da qual extraíram-se dados para a contagem de UFC/g (Unidades formadoras de colônia por grama de permeado).

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas estruturas cerâmicas mostrou que o método de impregnação de
10 prata foi eficiente, uma vez que se observou uma distribuição homogênea de nano-partículas de prata pelo suporte microporoso de α -alumina. A presença da prata nas estruturas cerâmicas também se mostrou eficaz na eliminação das bactérias do soro de leite.

15 A influência da prata na retenção de bactérias através do processo de microfiltração tangencial foi melhor visualizada na membrana comercial de origem alemã com tamanho médio de poros de $0,8\mu m$, em regime de escoamento turbulento ($Re \approx 32000$), pois nos tubos cerâmicos de alumina de $0,4$ e $0,5\mu m$, a maior
20 influência se deu pela relação do tamanho da bactéria com o tamanho do poro. A membrana comercial de $1,2\mu m$ apresentou em regime de escoamento de transição ($Re \approx 2800$) resultados satisfatórios quanto à retenção de bactérias, porém nas outras condições de regime de escoamento ($Re > 3500$), independente da
25 pressão, os valores de UFC/g do permeado foi elevado.

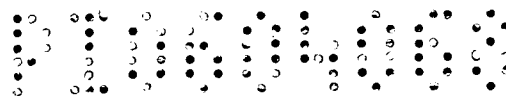
Cabe ressaltar que a pressão transmembrana influenciou a retenção de bactérias de forma direta, ou seja, quanto

maior a pressão transmembrana, maior foi a vazão transmembrana e menor foi a retenção microbiana. Isto ocorreu devido ao tempo insuficiente de contato entre a bactéria e a prata, proporcionado dentre outros fatores pela formação da camada de polarização na superfície da membrana.

5 Como o processo foi feito com soro de leite de búfala, material rico em gordura, a microfiltração tangencial com estruturas cerâmicas de α -alumina mostrou-se eficiente para o desnate deste material. Isto foi observado devido a diferença de coloração do

10 concentrado e do permeado.

Pelas vantagens e pelo caráter completamente inovador e singular do processo, o presente invento reúne as condições necessárias para alcançar o privilégio pleiteado.



REIVINDICAÇÕES

1. **Processo**, caracterizado por reter e eliminar a bactéria *Escherichia coli* através do processo de microfiltração tangencial, utilizando como meio filtrante estruturas cerâmicas microporosas do tipo monocamada e bicamada à base de α -alumina – prata, mediante Impregnação por Solução Portadora de Nano-partículas de Prata – ISP.
2. **Processo**, de acordo com a reivindicação 1, é caracterizado pela utilização de solução aquosa portadora de nano-partículas de prata obtida através da mistura de ácido cítrico e de nitrato de prata (com uma razão molar de 3/1 respectivamente) em água destilada.
3. **Processo**, de acordo com as reivindicações 1 e 2, é caracterizado pelo fato de que as estruturas cerâmicas microporosas em questão são sinterizadas de 1350°C a 1500°C x 1 hora, com exceção das membranas comerciais.
4. **Processo**, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, é caracterizado pelo fato de que as ditas estruturas cerâmicas são impregnadas mediante adsorção da solução portadora de prata por capilaridade durante um período superior a 8 horas, para homogeneizar a impregnação de nano-partículas de prata ao longo de toda estrutura microporosa.
5. **Processo**, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 e 4, é caracterizado pelo fato de que as ditas estruturas cerâmicas são submetidas a tratamento térmico a temperaturas diferentes entre 100 e 600°C, com tempos variáveis, em atmosfera de nitrogênio, e a 900°C x 1 hora, para eliminação da matéria orgânica, e a água contida na solução portadora de prata.
6. **Processo**, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4 e 5, é caracterizado pelo fato de que as membranas comerciais de valor

nominal de poro de 0,8 e 1,2 μm , impregnadas uma e duas vezes com nano-partículas de prata, apresentam redução de bactérias mesmo em maiores condições de pressões transmembrana.

5 **7. Processo**, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 e 6, caracterizado pelo fato de que os tubos cerâmicos de 0,4 μm fabricado pela técnica de extrusão, com α -alumina, são submetidos a uma única impregnação e tratamento térmico (600°C), proporcionando a retenção de 90% das bactérias.

10 **8. Processo**, de acordo com as reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, é caracterizado pelo fato de que os ditos tubos cerâmicos de 0,5 μm , fabricados pela técnica de colagem, submetidos a uma única impregnação e tratamento térmico (600°C), proporcionam a retenção de 100% das bactérias.

RESUMO

Patente de invenção, “**Processo de microfiltração tangencial para retenção de microrganismos em estruturas microporosas à base de α -alumina – prata metálica, mediante Impregnação por Solução Portadora de nano-partículas de prata - ISP**”.

Trata-se a presente invenção de um processo de microfiltração tangencial para retenção/eliminação da bactéria *Escherichia coli* em estruturas microporosas à base de α - alumina (Al_2O_3) – prata metálica, empregados em tratamento de águas residuárias, mediante Impregnação por Solução Portadora de nano-partículas de prata, com o objetivo de desenvolver uma tecnologia relevante para melhorar o desempenho do processo de retenção de microrganismos.