

10 de maio de 2021

Bactérias, Celulose e Água Limpa

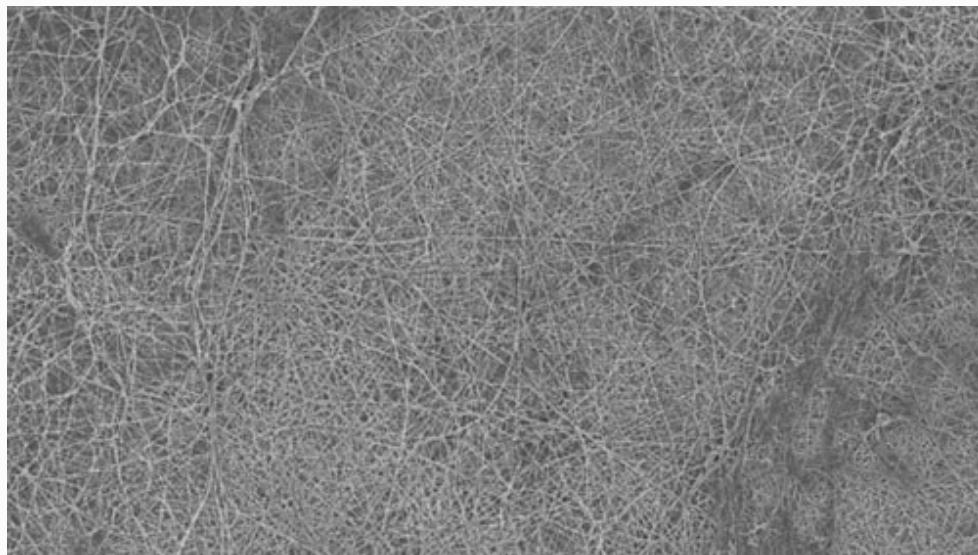


Figura-1: A membrana de celulose (superhidrofílica) produzida pela bactéria *Gluconacetobacter hansenii* é ótima para separar o óleo da água (Crédito: Zahra Ashrafi)

às plantas, só que *muito mais puros*. A rede de microfibras de celulose (veja Figura 1), fabricada pela *Gluconacetobacter hansenii*, adora água e forma uma membrana superhidrofílica. Essa membrana é o lar dessas bactérias, elas vivem ali.

Pesquisadores da Universidade do Estado da Carolina do Norte publicaram recentemente, na revista *Langmuir*¹, um estudo mostrando a extraordinária capacidade dessa membrana de separar e filtrar o óleo da água. Depois de removerem as bactérias e os resíduos de não celulose, o que sobra é uma membrana de celulose muito pura e robusta (Figura 2). Para que essa membrana se torne um excelente filtro é necessário que ela esteja embebida em água. Em outras palavras, a água deve molhar a membrana. Recapitulemos, brevemente, a teoria de quando um líquido molha (ou não) uma superfície.

O estudo de molhamento de uma superfície, envolve as 3 fases – líquida (L), sólida (S) e gasosa (G). As moléculas que se encontram na fronteira, entre uma fase A e B, interagem entre si com um conjunto de forças bem diferentes daquelas envolvendo as moléculas que se encontram no interior da fase A ou da fase B (as forças de coesão). Essas forças são chamadas de tensões superficiais: γ_{SL} , γ_{SG} e γ_{LG} . Para uma

superfície sólida rígida, lisa, plana e quimicamente homogênea (veja Figura 3), T. Young deduziu, em 1805, a relação de Young $\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta_C)$ que se obtém da 2^a. Lei de Newton para o equilíbrio das

Por: Prof. Roberto N. Onody*

Deixe um prato sem lavar, por um certo tempo, e você notará a formação de um produto viscoso – um biofilme feito por bactérias. Tipos diferentes de bactérias produzem biofilmes diferentes.

A *Gluconacetobacter hansenii* é uma bactéria que oxida o açúcar ou o etanol e produz ácido acético. Essas bactérias são verdadeiras fabricas de celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n, o mesmo material encontrado nos tecidos vegetais e que dá firmeza

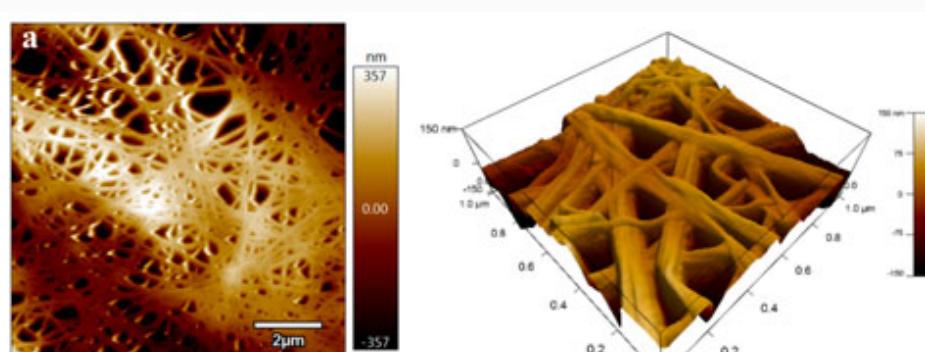


Figura-2: À esquerda, imagem da membrana (seca) feita por microscópio de força atômica, mostrando a variação de sua espessura (em nanômetros) e o entrelaçamento das nanofibras de celulose. À direita, imagem em 3D, apresentando a microestrutura dos poros (Crédito: Z. Ashrafi et al. 1)

componentes horizontais das forças. Na vertical, o equilíbrio se faz pelas forças de adesão e θ_C é o *ângulo de contacto*. Se a superfície não é quimicamente homogênea, haverá uma distribuição (histerese) de ângulos de contacto, entre um valor máximo e mínimo.

Se o líquido for água (óleo) e molhar o substrato então, a superfície é chamada hidrofílica (oleofílica) e hidrofóbica (oleofóbica), caso contrário. Se $\theta_C > 150^\circ$, diz-se que ela é superhidrofóbica (superoleofóbica). É o que acontece, por exemplo, com a água nas pétalas da flor de Lotus ou num tecido impermeabilizado.

Superfícies reais não são lisas, mas sim, rugosas. Há dois modelos que descrevem o molhamento de superfícies rugosas.

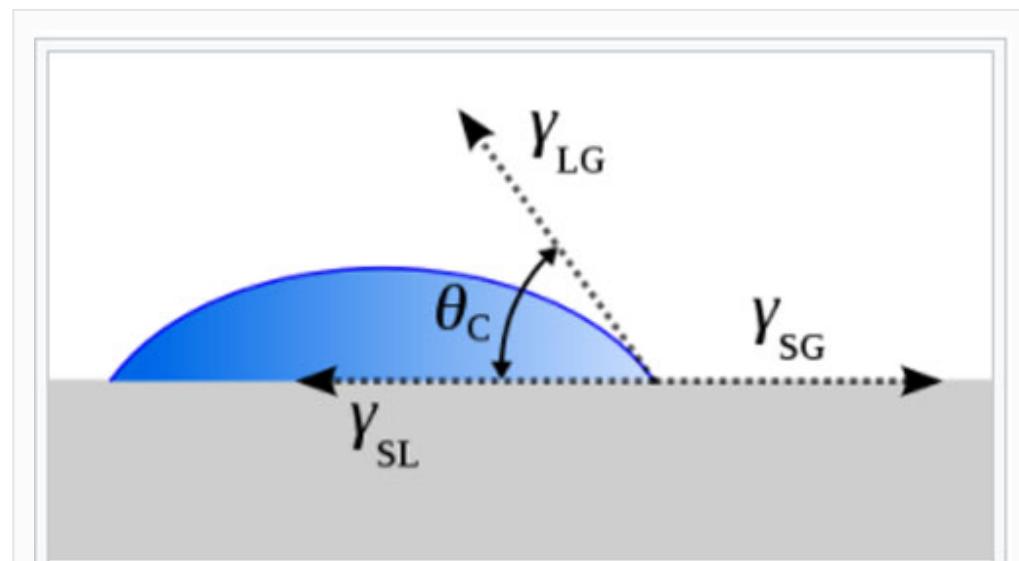


Figura-3: As tensões superficiais entre as fases sólida, líquida e gasosa e o ângulo de contacto θ_C (Crédito: ref. 2)

No modelo de Wenzel (Figura 4), o líquido penetra a superfície rugosa no ponto de contacto. Devido à rugosidade, a área da interface líquido-sólido, *aumenta* por um fator r . O líquido *molha toda a área da interface*. O novo ângulo de contacto θ^* passa a ser descrito pela equação de Wenzel $\cos(\theta^*) = r \cos(\theta_C)$

No modelo de Cassie (Figura 5), o líquido *molha somente uma fração f da interface*.

Há bolsões de ar armadilhados. A equação de Cassie se escreve $\cos(\theta^*) = r f \cos(\theta_C) + f - 1$

Se $f = 1$, recuperamos a equação de Wenzel. Voltamos agora, ao artigo de Z. Ashrafi *et al.*¹.

A separação do óleo da água é de suma importância no socorro ambiental, seja pelo derramamento de óleo ou tratamento do esgoto industrial. Há algumas décadas, a pesquisa científica se concentrou em membranas com superfícies superhidrofóbica-superoleofílica (chamadas de *removedoras de óleo*), muitas delas, contendo perigosos componentes a base de fluoretos. Mas, há dois problemas com essas membranas.

O primeiro é que, à medida que o óleo se acumula sobre a membrana, ela perde seu caráter superoleofílico, diminuindo o fluxo de separação. O óleo tem que ser removido e reciclado, o que diminui o tempo de vida do material. O segundo é que a água é mais densa do que o óleo e uma separação, guiada pela gravidade, não é possível.

Pensou-se, então, em fazer uma inversão dessas propriedades e se utilizar membranas com superfícies, simultaneamente, superhidrofílica e superoleofóbica (também chamadas de *removedoras de água*). Porém, se uma superfície tem energia suficientemente baixa para repelir o óleo, ela também repelirá a água, pois esta tem fortes forças de coesão, devido à presença de uma rede de pontes de hidrogênio. A tensão superficial da água é maior do que a dos óleos. Portanto, encontrar superfícies superoleofóbicas é um desafio.

A solução veio através de inspiração biológica. A escama dos peixes é superoleofóbica, com ângulo de contacto (do óleo com a escama) em torno de 156° . A explicação está no fato de as escamas possuírem micro e nano estruturas nas escamas com camadas de hidrogel cheias de água³ (o muco). Como a celulose produzida pela *Gluconacetobacter hansenii* tem estrutura semelhante, se infiltrarmos essa membrana com água, *antes de iniciarmos a filtragem*, a superfície atrairá moléculas de água e repelirá gotas de óleo (Figura 6). Se fizermos passar pela membrana de celulose embebida em água, uma corrente de mistura água e óleo

(com pressão externa ou usando a própria ação da gravidade) o óleo ficará retido.

Os autores da pesquisa¹ estudaram membranas biosintéticas de celulose. As nanofibras emaranhadas possuíam um diâmetro médio de 35 nanômetros, formando um substrato, em que a rugosidade da superfície tinha um raio quadrático médio de cerca de 57 nanômetros. Essas membranas eram então

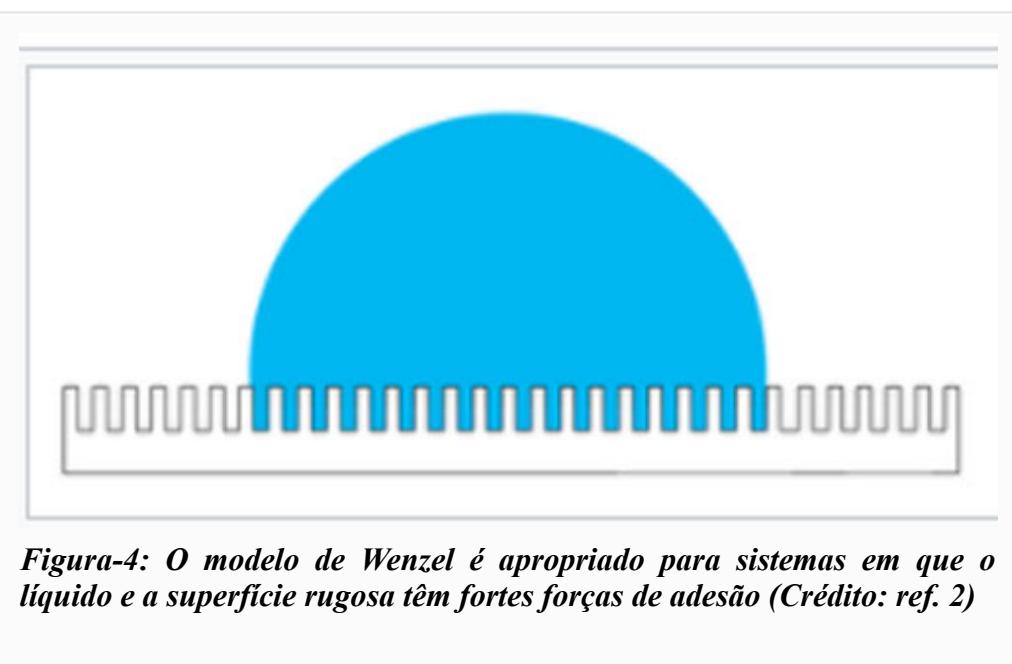


Figura-4: O modelo de Wenzel é apropriado para sistemas em que o líquido e a superfície rugosa têm fortes forças de adesão (Crédito: ref. 2)

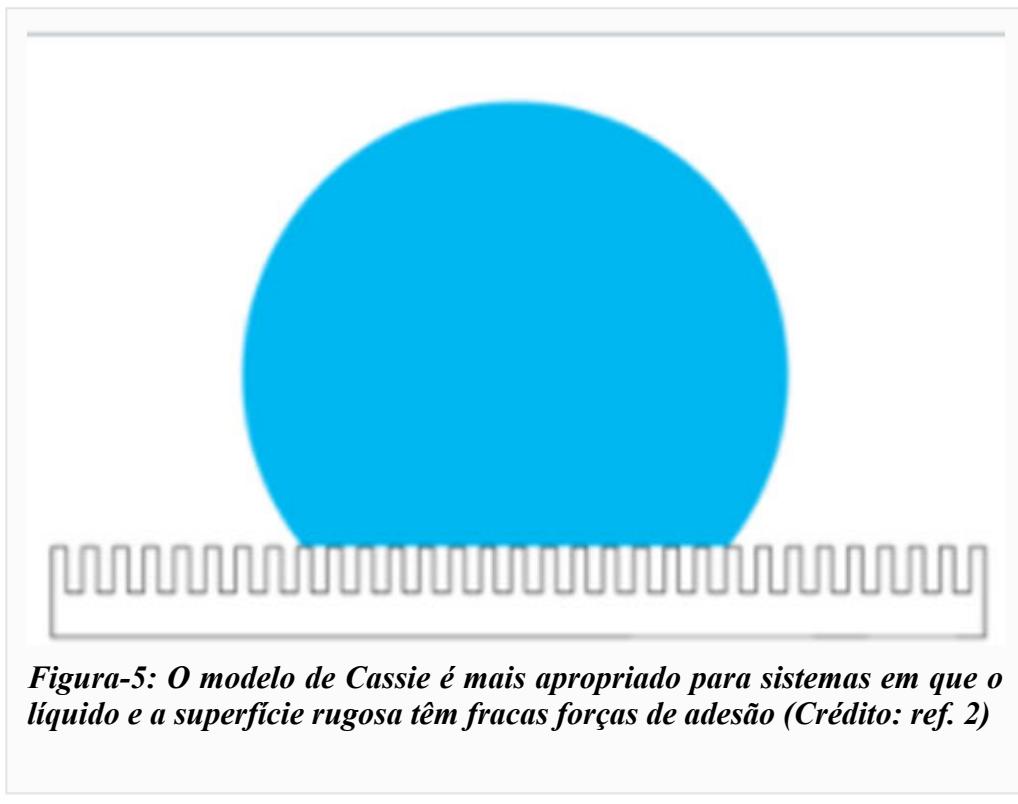


Figura-5: O modelo de Cassie é mais apropriado para sistemas em que o líquido e a superfície rugosa têm fracas forças de adesão (Crédito: ref. 2)

analisar os resultados dos experimentos. Uma mistura de água e óleo atravessa as biomembranas (com ou sem pressão externa) e mede-se a eficiência da filtragem ε , definida por $\varepsilon (\%) = 100 (1 - C_f / C_i)$, onde, C_f é a concentração de óleo (em mg) final, depois da filtragem e C_i é a concentração de óleo (em mg) inicial, antes da filtragem. O resultado foi muito bom. Eles obtiveram $\varepsilon = 99,9\%$ à pressão de 2,3 atm e $\varepsilon = 99,0\%$ à pressão de 1 atm.

Vejamos as razões para tão bom desempenho. A celulose que compõe a membrana é naturalmente hidrofílica, pois contém muitos grupos de hidroxila, que permitem a formação de pontes de hidrogênio com as moléculas da água. A água embebida na membrana, tem forte força de coesão com as moléculas da água contida na mistura óleo-água. Forma-se, sobre a membrana, uma película de água que repele o óleo, mas deixa fluir a água. Segundo os pesquisadores, esse sistema pode ser bem descrito pelo modelo de Cassie.

No Brasil, a cepa bacteriana *Gluconacetobacter hansenii* também tem sido bastante estudada nos seus mais diferentes aspectos: produção e caracterização da celulose⁴, tratamento de lesões da pele⁵, aplicações em cosméticos⁶ e sequenciamento do genoma⁷.

aquecidas num forno para secar e, depois de resfriadas, eram pesadas, mergulhadas em água e novamente pesadas. A capacidade média de absorção de água foi de 98,3 %, para membranas com uma espessura média de 1 mm. O valor médio estimado do ângulo de contacto do óleo com a membrana foi de 174,5°, revelando ser ela superoleofóbica. O óleo utilizado foi o n-dodecano $C_{12} H_{26}$, cuja tensão superficial, à temperatura ambiente, vale 25 dinas/cm (contra 72 dinas/cm da água).

Finalmente, vamos

*Físico, Professor Sênior do IFSC – USP

(Agradecimento: ao Sr. Rui Sintra da Assessoria de Comunicação)

Referências:

¹ Z. Ashrafi, Z. Hu, L. Lucia e W. Krause, *Langmuir* 2021, 37, 2552–2562

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02717>

² <https://en.wikipedia.org/wiki/Wetting>

³ Z. Ashrafi, Z. Hu, L. Lucia e W. Krause, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 21275–21293

⁴ Revista Matéria, V. 25, no. 4, ISSN 1517-7076 artigos e12844, 2020

⁵ <https://periodicos.uff.br/index.php/enfermagem/article/view/3809>

⁶ J. D.P. de Amorim et al., DOI:10.34117/bjdv5n10-099

⁷<https://por.kyhistotechs.com/genome-sequence-plasmid-transformation-model-high-yield-bacterial-cellulose-producer-gluconacetobacter-78520097>

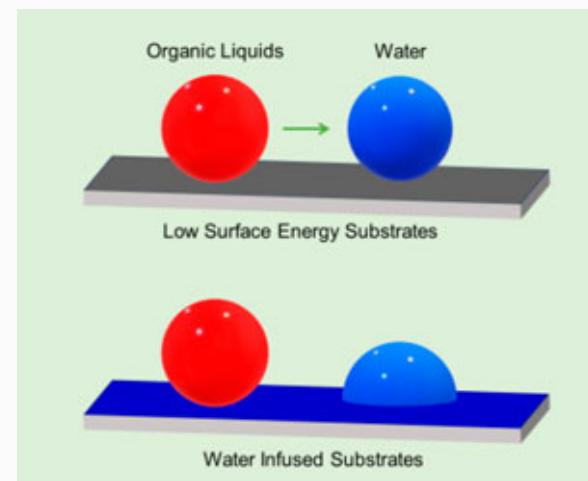


Figura-6 No alto, um substrato com baixa energia superficial repele tanto as gotas de óleo quanto as de água. Embaixo, o mesmo substrato embebido em água permite a passagem de água, mas repele o óleo (Crédito: Z. Ashrafi et al. 1)