



DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE  
MEMBRANAS CONTENDO  
NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA  
DESINFECÇÃO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DE  
BEBIDAS: UMA ABORDAGEM TÉCNICA E  
ECONÔMICA

Aline Marques Ferreira  
Érica Barbosa Roque

**Projeto de Final de Curso**

Orientadores

Prof<sup>a</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.  
Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Março de 2014

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS  
CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA  
DESINFECÇÃO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DE BEBIDAS:  
UMA ABORDAGEM TÉCNICA E ECONÔMICA**

*Aline Marques Ferreira*  
*Érica Barbosa Roque*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

---

Ana Mehl, D.Sc.

---

Magali Christe Cammarota, D.Sc.

---

Ana Maria Rocco, D.Sc.

Orientado por:

---

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

---

Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Março de 2014

Ferreira, Aline Marques.

Roque, Érica Barbosa.

Desenvolvimento e aplicação de membranas contendo nanopartículas de prata na desinfecção de água na indústria de bebidas: uma abordagem técnica e econômica/Aline Marques Ferreira. Érica Barbosa Roque. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.  
xv, 92 f.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca e Cristiano Piacsek Borges

1. Desinfecção de água. 2. Microfiltração. 3. Nanopartículas de prata. 4. Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo e Cristiano Piacsek Borges. I. Título.

“ Por vezes sentimentos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

*Madre Teresa de Calcutá*

## AGRADECIMENTOS

Aos nossos orientadores, por toda a dedicação, compreensão e incentivo durante este trabalho.

A toda equipe do PAM e do LabTare, em especial o corpo técnico por todo o apoio nas diversas atividades desenvolvidas e a todos os colegas que contribuíram com conselhos pessoais e técnicos, enriquecendo este trabalho.

Ao Laboratório de Processos Biotecnológicos e ao Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais da COPPE pelo suporte na realização de experimentos e análises.

Ao Laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química, e à Prof<sup>a</sup> Magali.

Agradecimentos da Érica:

Em primeiro lugar, a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada.

Aos meus amigos, que de forma especial e carinhosa me deram força e coragem, me apoiando nos momentos de dificuldades.

A todos os professores que me acompanharam durante a graduação.

E não deixando de agradecer de forma grandiosa meus pais, Aldenice Barbosa Roque e Luiz Mário Roque, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Agradecimentos da Aline:

Em primeiro lugar, a Deus por ter iluminado toda esta trajetória e os momentos mais difíceis.

Aos meus pais e irmã por todo o amor dedicado a mim. Obrigada pela paciência e compreensão nos momentos mais estressantes e por todo o incentivo e dedicação para a realização de todos os meus sonhos.

Ao meu querido Rafael, pelo companheirismo, amor e apoio essenciais e por todos os debates na análise econômica.

Aos meus amigos da sala 22 por terem me acolhido desde os primeiros dias no PAM, além de todos os livros emprestados e conselhos amigos.

Aos meus amigos da sala 26, pelo convívio diário e auxílio em todos os momentos.

Em especial, à Gisele, pela consultoria em todos os assuntos desse projeto, pela companhia no café da manhã e todos os conselhos vindos de uma amiga, e à Bia, por ter compartilhado todas as etapas, sempre com grande empenho e amizade.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

## **DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA DESINFECÇÃO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DE BEBIDAS: UMA ABORDAGEM TÉCNICA E ECONÔMICA**

Aline Marques Ferreira  
Érica Barbosa Roque

Março, 2014

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.  
Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Os processos de separação com membranas constituem uma tecnologia bem consolidada e com muitas vantagens tais como: economia de energia, seletividade, simplicidade de operação e escalonamento, e unidades modulares e compactas. As membranas de microfiltração (MF) possuem papel de destaque, com o mercado mundial em constante crescimento. Em 2013, estima-se um mercado de 1,6 bilhões de dólares e expectativa de 2,6 bilhões de dólares para 2018. Para a desinfecção de águas industriais, associam-se estas propriedades às estabelecidas vantagens da nanotecnologia, sobretudo, com a utilização de nanopartículas de prata (AgNps) devido ao potencial antibactericida deste metal. Neste contexto, esse trabalho visa ao desenvolvimento de membranas de MF contendo AgNps na desinfecção de águas industriais. Será utilizado o setor de bebidas como referência de mercado para os estudos de viabilidade econômica do processo, pois estas indústrias possuem alto consumo de água na composição dos seus produtos e na lavagem de garrafas. A técnica de inversão de fases foi empregada para o preparo das membranas de MF, e a síntese de AgNps utiliza a redução química de sais precursores. Essas membranas foram caracterizadas morfológicamente em relação às diferentes concentrações dos reagentes e para confirmação da eficácia da metodologia de impregnação das AgNps na matriz polimérica. Com o objetivo de avaliar o potencial antibactericida, realizou-se testes do halo de inibição e contagem de coliformes totais no permeado destas membranas. Além disso, foi realizada uma abordagem econômica para determinação da viabilidade do projeto de uma planta produtora de membranas para atendimento do setor de bebidas. Os resultados possibilitam a correlação entre a morfologia obtida e as condições de síntese das membranas, possibilitando a escolha mais adequada aos diversos interesses, inclusive em relação à permeabilidade desejada. Os resultados indicaram que a presença de AgNps na membrana favoreceu a redução na contagem de coliformes na água tratada por MF. Foi observado um valor de  $1,87 \times 10^5$  NMP.100mL<sup>-1</sup> para a amostra bruta e  $1,79 \times 10^2$  e  $1$  NMP.100mL<sup>-1</sup> para o permeado das membranas de MF e MF com Ag. A análise econômica indicou a viabilidade da produção e comercialização de membranas de MF contendo AgNps, obtendo-se o valor de 148% para a taxa interna de retorno. Para uma taxa mínima de atratividade de 17%, o preço de comercialização da membrana pode atingir valores tão baixos quanto R\$ 67,00/m<sup>2</sup>.

Palavras-chave: desinfecção de água; microfiltração; nanopartículas de prata

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. Processos de Separação por Membranas .....	4
2.1.1. Modo de operação dos PSM .....	11
2.1.2. Geometria e módulos de membranas .....	12
2.2. Microfiltração .....	14
2.2.1. Fatores que limitam a microfiltração .....	15
2.2.1.1. Polarização de concentração .....	15
2.2.1.2. Incrustações e bioincrustações .....	15
2.2.2. Preparo de membranas de microfiltração .....	16
2.3. Nanopartículas de Prata .....	21
2.4. Purificação de Águas por Microfiltração .....	32
2.5. Indústria de Bebidas no Brasil .....	32
2.6. Análise Econômica .....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
3.1. Materiais .....	38
3.2. Metodologia Experimental .....	40
3.2.1. Preparo das soluções poliméricas .....	40
3.2.2. Preparo das membranas de PES/PVP/DMAc .....	40
3.2.3. Preparo das nanopartículas de prata .....	42
3.2.4. Preparo das membranas de PES/PVP/DMAc/AgNps .....	43
3.2.5. Caracterizações das membranas de microfiltração .....	44
3.2.5.1. Velocidade de precipitação .....	44
3.2.5.2. Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de energia dispersiva de raios-X .....	46
3.2.5.3. Permeabilidade hidráulica .....	47
3.2.5.4. Espectrofotometria no UV-visível .....	47
3.2.5.5. Teste do halo de inibição .....	48
3.2.5.6. Permeação em sistema de microfiltração .....	49
3.2.5.7. Contagem de bactérias pelo método de Colilert .....	50
3.3. Metodologia para Análise Econômica Preliminar .....	51

4. RESULTADOS .....	59
4.1. Velocidade de Precipitação.....	59
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X.....	61
4.3. Permeabilidade Hidráulica.....	68
4.4. Espectrofotometria no UV-visível.....	69
4.5. Teste do Halo de Inibição .....	70
4.6. Contagem de Bactérias pelo Método de Colilert.....	72
4.7. Análise Econômica Preliminar .....	73
5. CONCLUSÕES .....	80
6. BIBLIOGRAFIA .....	81
ANEXO .....	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Evolução do mercado de microfiltração (Adaptado de BCC RESEARCH, 2013)..	1
Figura 1.2. Evolução do mercado mundial de nanotecnologias emergentes para tratamento de água (Adaptado de BCC RESEARCH, 2011).....	2
Figura 2.1. Correntes envolvidas no processo de separação por membranas.....	4
Figura 2.2. Fotografia da planta de MF/NF em Mery-Sur-Oise, Paris (LI, 2008). ....	5
Figura 2.3. Quadro comparativo entre processos clássicos de separação e os PSM, em função das dimensões das espécies a serem separadas. (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006)..	6
Figura 2.4. Capacidade global de MF e UF instalada. (Adpatado de LI, 2008).....	7
Figura 2.5. Processos de separação por membranas: (a) exclusão por tamanho; (b) sorção-difusão (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).....	9
Figura 2.6. Classificação morfológica das membranas poliméricas. ....	10
Figura 2.7. Representação do modo de operação dos PSM. (a) filtração convencional; (b) filtração tangencial. ....	11
Figura 2.8. Representação do módulo: (a) placa-quadro; (b) detalhe da disposição da membrana. (Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). ....	12
Figura 2.9. Módulo espiral de membranas planas (CUNHA, 2013). ....	12
Figura 2.10. Módulo com membranas fibras ocas (TECNOFILTER, 2014). ....	13
Figura 2.11. Transferência de massa durante a formação de membranas poliméricas pela técnica de imersão-precipitação.....	18
Figura 2.12. Diagrama de fases ternário para um sistema genérico contendo polímero (P), solvente (S) e não-solvente (NS), onde (I) é a região de uma fase, (II) região metaestável, (III) região instável e (IV) região de vitrificação. (CUNHA, 2013) .....	19
Figura 2.13. Representação de um diagrama de fases ternário contendo os mecanismos de precipitação propostos por REUVERS (BERTOLDO, 2005). ....	20
Figura 2.14. Esquema representativo dos mecanismos de ação bactericida das AgNps (Adaptado de LI, MAHENDRA, et al., 2008).....	22
Figura 2.15. Mecanismo de formação do complexo Ag-PVP.....	25
Figura 2.16. Representação da estabilização das AgNps através de impedimento estérico (MDLULI, SOSIBO, et al., 2011). ....	25

Figura 2.17. Estrutura esquemática de membranas de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas (RIVAS, 2006). .....	27
Figura 2.18. Previsão de valor do mercado de membranas na indústria alimentícia e de bebidas (Adaptado de BCC RESEARCH, 2006). .....	35
Figura 3.1. Estrutura química das substâncias utilizadas neste trabalho: (a) DMAc; (b) PES; (c) PVP. ....	39
Figura 3.2. Representação das etapas envolvidas no preparo das membranas planas.....	41
Figura 3.3. Imagem do sistema de filtração Millipore. ....	43
Figura 3.4. Metodologia do ensaio de velocidade de precipitação: (a) espalhamento da solução polimérica; (b) equipamento de medição; (c) visão frontal da situação (Adpatado de CUNHA, 2013). .....	45
Figura 3.5. Velocidade inicial de precipitação: (a) precipitação com atraso; (b) precipitação instantânea. ....	46
Figura 3.6. Sistema de microfiltração.....	49
Figura 3.7. Diagrama de classificação dos investimentos. ....	53
Figura 4.1. Velocidade de precipitação da solução PES/PVP/DMAc (11/11/78) com diferentes composições de banho de precipitação.....	59
Figura 4.2. Velocidade de precipitação da solução PES/PVP/DMAc igual a 9/9/82 com diferentes composições de banho de precipitação. ....	60
Figura 4.3. Velocidade de precipitação da solução de PES/PVP/DMAc igual a 15/7,5/77,5 com banho de precipitação DMAc/água na proporção de 80/20.....	61
Figura 4.4. Fotomicrografias da seção transversal de membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 11/11/78 precipitadas em diferentes proporções de banho de precipitação: (a) M 1 – 50%DMAc; (b) M 2 – 60%DMAc; (c) M 3 – 70%DMAc; (d) M 4 – 80%DMAc.....	62
Figura 4.5. Fotomicrografia de menor magnitude de ampliação da membrana M 3 - 70%DMA. ....	63
Figura 4.6. Fotomicrografias da superfície das membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 11/11/78 com diferentes proporções de banho de precipitação: (a) M 1; (b) M 2; (c) M 3; (d) M 4. ....	64
Figura 4.7. Fotomicrografias da seção transversal de membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 9/9/82 precipitadas em diferentes proporções de banho de precipitação: (a) M 7; (b) M 8. ....	65

Figura 4.8. Fotomicrografias da seção transversal de membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 15/7,5/77,5 com diferentes tempos de exposição: (a) M 5; (b) M 6.	66
Figura 4.9. Fotomicrografias da superfície de membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 15/7,5/77,5 com diferentes tempos de exposição: (a) M 5; (b) M 6.	66
Figura 4.10. Espectros de EDS das membranas: (a) M 1 para comparação; (b) M 1-AgNps; (c) M 3-AgNps; (d) M 5-AgNps; (e) M 8-AgNps.	67
Figura 4.11. Esquema representativo do sistema de microfiltração em bancada.	68
Figura 4.12. Espectro no UV-Visível da solução contendo AgNps.	70
Figura 4.13. Fotografias do halo de inibição das membranas: (a) M 1; (b) M 1-AgNps; (c) M 5-AgNps; (d) M 8-AgNps.	71
Figura 4.14. Desenho esquemático da planta de operação produtora de membranas.	75
Figura 4.15. Variação anual no valor da receita, no custo, no lucro do empreendimento e no investimento.	77
Figura 4.16. Efeito da taxa de retorno no valor do VPL.	78
Figura 4.17. Variação do lucro do empreendimento em função do preço da área da membrana.	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Processos de separação por membranas comerciais. (Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).....	8
Tabela 2.2. Características dos tipos de módulos de membranas (Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).....	13
Tabela 2.3. Resumo das referências bibliográficas. ....	31
Tabela 2.4. Volume anual de produção de algumas bebidas no Brasil entre 2010 e 2014. (Adaptado da RECEITA FEDERAL, 2014) .....	33
Tabela 2.5. Padrão microbiológico de potabilidade da água para consumo humano (BRASIL.,2000). ....	35
Tabela 3.1. Condições de síntese das membranas de PES/PVP/DMAc.....	42
Tabela 3.2. Condições de síntese das membranas de PES/PVP/DMAc/AgNps. ....	43
Tabela 3.3. Definições para o cálculo do investimento total.....	53
Tabela 3.4. Definições para o cálculo de custo total. ....	54
Tabela 3.5. Definições para o cálculo dos lucros do processo. ....	56
Tabela 4.1. Resultados de permeabilidade hidráulica. ....	69
Tabela 4.2. Valores de formação do halo de inibição do crescimento microbiano.....	72
Tabela 4.3. Contagem de bactérias no permeado das membranas M 1, M 1-AgNps, M 8, M 8-AgNps.....	73
Tabela 4.4. Informações sobre a fatia do mercado, volume de água e área de membrana.....	74
Tabela 4.5. Efeito do preço da área da membrana sobre a TIR.....	78

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1. Fórmula para calcular o fluxo permeado.....	47
Equação 3.2. Fórmula para a formação do halo de inibição .....	48
Equação 3.3. Fórmula para o valor de redução de log .....	50
Equação 3.4. Fórmula para o cálculo da porcentagem de rejeição.....	51
Equação 3.5. Fórmula para o cálculo do lucro do empreendimento (LE). .....	56
Equação 3.6. Fórmula para o cálculo do VPL .....	57

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AgNps	Nanopartículas de Prata
AMBEV	Companhia de Bebidas das Américas
ANA	Agência Nacional de Águas
<i>BCC Research</i>	<i>Business Communications Company Research</i>
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
D	Diálise
ED	Eletrodiálise
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
GRIFIT	Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais
IBC	Índice Benefício/Custo
IGP-M	Índice Geral de Preços do Mercado
ISBL	<i>Inside Battery Limits</i>
LRV	Valor de Redução de Log
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MF	Microfiltração
MIC	Concentração Inibitória Mínima
NF	Nanofiltração
NMP	Número Mais Provável
NS	Não-Solvente
OI	Osmose Inversa
OSBL	<i>Outside Battery Limits</i>
P	Polímero
PAM	Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros
PG	Permeação de Gases

PRI	Prazo de Recuperação do Investimento
PSM	Processos de Separação por Membranas
PV	Pervaporação
ROS	Espécies Reativas ao Oxigênio
S	Solvente
TIR	Taxa Interna de Retorno
TMA	Taxa Mínima de Atratividade
UF	Ultrafiltração
UFC	Unidade Formadora de Colônias
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
VMP	Valores Máximos Permitidos
VPL	Valor Presente Líquido
WHO	<i>World Health Organization</i>
$\Delta C$	Gradiente de Concentração
$\Delta E$	Gradiente Elétrico
$\Delta P$	Gradiente de Pressão

# 1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas (PSM) constituem uma tecnologia consagrada mundialmente, devido ao seu alto desempenho nas separações, facilidade de operação e possibilidade de solução para diversos problemas ambientais.

O setor de tratamento de água possui grande destaque para o mercado de membranas, incentivando as pesquisas para aumento de escala e aprimoramento de sistemas convencionais.

As projeções para o futuro desse segmento indicam uma demanda crescente, com constante aumento de aplicação e reconhecimento no mercado, justificando o maior número de pesquisas de aperfeiçoamento.

Segundo dados do *Business Communications Company Research (BCC Research)*, o mercado mundial de membranas de microfiltração (MF) é estimado em cerca de 1,6 bilhões de dólares em 2013. A expectativa de crescimento deste mercado é de 1,8 bilhões de dólares em 2015 e 2,6 bilhões de dólares em 2018. A Figura 1.1 representa a evolução do mercado mundial de microfiltração.

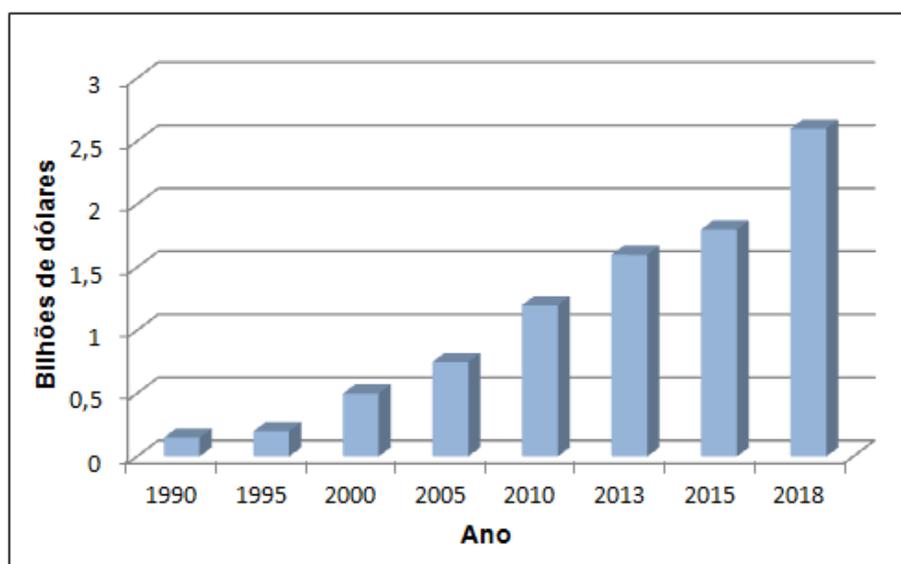


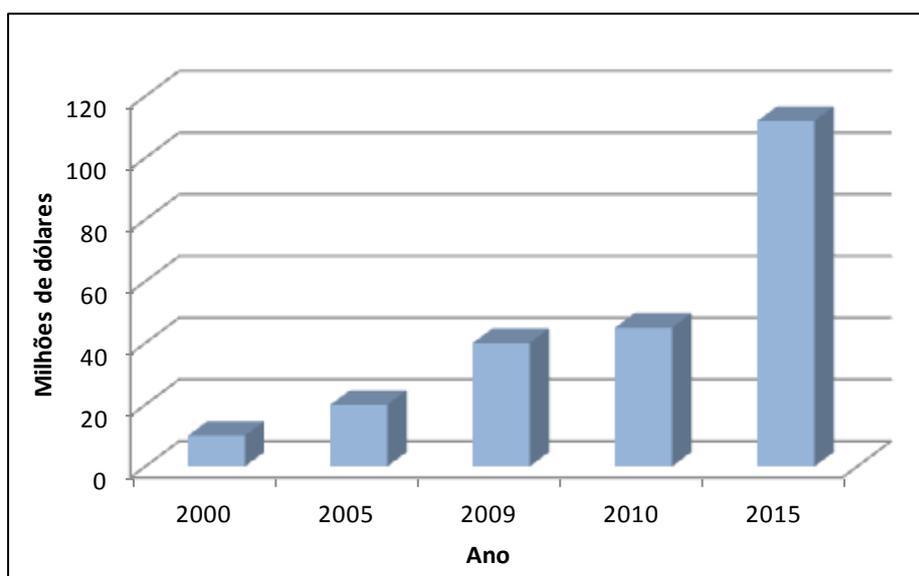
Figura 1.1. Evolução do mercado de microfiltração (Adaptado de *BCC RESEARCH*, 2013).

Visando solucionar alguns fatores limitantes dos PSM, como o *biofouling*, sobretudo da microfiltração, associa-se esta tecnologia às bem consolidadas vantagens da escala nanométrica.

As propriedades únicas da nanotecnologia associados à versatilidade em que podem ser sintetizados impulsionam o desenvolvimento deste setor.

O mercado mundial de nanotecnologias emergentes para o tratamento de água encontra-se em um estágio pré-comercial, com valor de 45 milhões de dólares em 2010 e estimativa de 112 milhões de dólares em 2015, conforme observado na Figura 1.2.

Dentre estas nanotecnologias emergentes, destacam-se as nanofibras, os nanotubos de carbono e as diversas nanopartículas metálicas.



**Figura 1.2. Evolução do mercado mundial de nanotecnologias emergentes para tratamento de água (Adaptado de *BCC RESEARCH*, 2011).**

Neste aspecto, as nanopartículas de prata (AgNps) figuram entre os mais importantes estudos, principalmente, em relação à sua propriedade bactericida, promovendo melhoria na esterilização de águas nos diversos setores como água de consumo e também, reúso de efluentes industriais.

Uma possibilidade para realização do reúso de águas é na indústria de bebidas, que possui crescente aumento de produção e consumo no Brasil.

A indústria de bebidas é conhecida pela elevada quantidade de água consumida em seus processos, seja na composição de produtos como cerveja, refrigerantes e sucos, como também na etapa de lavagem de engradados, o que gera um grande volume de efluente. No caso da indústria cervejeira, o efluente líquido gerado a cada litro de cerveja produzida possui cerca de 6 litros de água.

Além da economia pela menor captação de água, as legislações ambientais cada vez mais restritivas impulsionam a pesquisa por processos mais eficientes e adequados, visando ao reúso de efluentes.

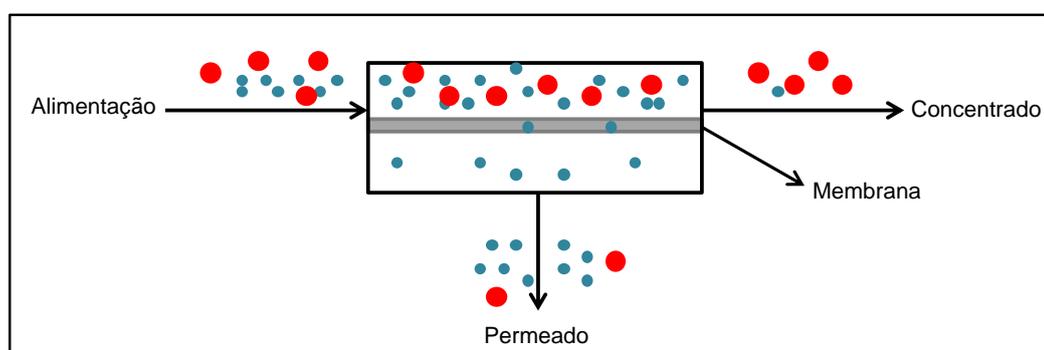
Com base nestas afirmativas, esse estudo buscou o desenvolvimento de membranas de microfiltração contendo nanopartículas de prata para serem utilizadas na desinfecção de água contendo micro-organismos, visando ao emprego em indústrias de bebidas. Também foi realizada uma análise econômica preliminar para determinação dos custos envolvidos na implantação de uma unidade produtora de membranas em relação à demanda exigida pelo mercado de bebidas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Processos de Separação por Membranas

Membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe o transporte de várias espécies químicas de modo específico. Estas podem ser homogêneas ou heterogêneas; simétricas ou assimétricas na estrutura; sólidas ou líquidas; neutras ou carregadas positivamente e negativamente (PORTER, 1990).

De modo geral, as membranas possibilitam a divisão da corrente de alimentação em duas outras: a do concentrado, mais rica na espécie menos permeável, e a do permeado, mais diluída em relação à referida espécie. Esta divisão é exemplificada na Figura 2.1 (SILVA, 2010).



**Figura 2.1. Correntes envolvidas no processo de separação por membranas.**

Os processos de separação por membranas tornaram-se comerciais devido às vantagens inerentes a esta tecnologia como: economia de energia, já que a separação ocorre sem mudança de fase; seletividade; separação de compostos termolábeis; simplicidade de operação e escalonamento (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Em comparação aos processos de separação convencionais, os PSM são sistemas modulares, com plantas compactas, como pode ser observado na planta de micro e nanofiltração (MF/NF) em Mery-Sur-Oise, Paris, na Figura 2.2.



**Figura 2.2. Fotografia da planta de MF/NF em Mery-Sur-Oise, Paris (LI, 2008).**

Os PSM são mais rápidos, eficientes e econômicos em relação aos processos convencionais e, em geral, a separação é realizada à temperatura ambiente e de modo específico (PORTER, 1990).

Na prática, utilizam-se processos combinados entre os convencionais e os PSM, cada qual atuando na faixa em que é mais eficiente, pois este modelo mostra-se mais vantajoso do que a utilização de cada uma das tecnologias isoladamente. A comparação entre esses processos, bem como suas faixas de atuação são representados na Figura 2.3 (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

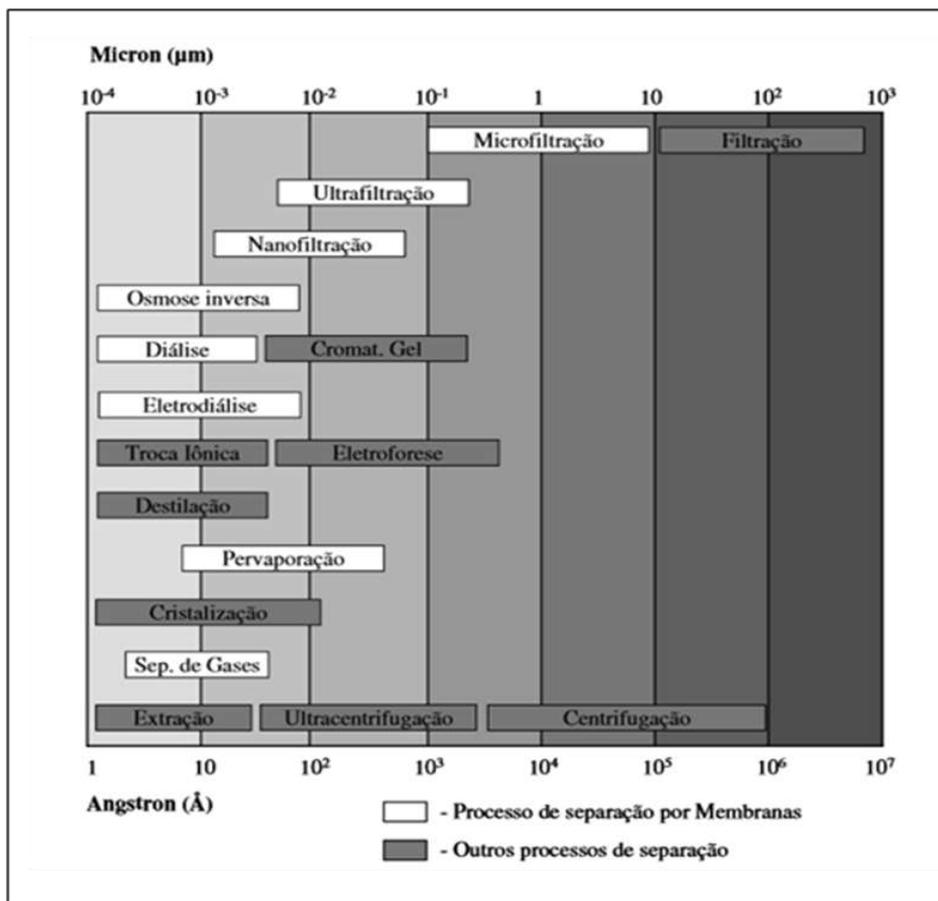


Figura 2.3. Quadro comparativo entre processos clássicos de separação e os PSM, em função das dimensões das espécies a serem separadas. (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006)

O estudo sistemático dos processos com membranas iniciou-se no século XVIII, porém, até o século XIX e início do século XX, as membranas não tinham aplicação industrial ou comercial sendo, portanto, utilizadas no desenvolvimento de teorias em laboratórios. No fim da Segunda Guerra Mundial, as membranas obtiveram a primeira aplicação significativa em testes para água de consumo, e as pesquisas foram desenvolvidas por importantes companhias, como a *Millipore Corporation* (BAKER, 2004).

No período de 1960 a 1980 houve uma mudança significativa no status da tecnologia de membranas. Em 1980, os processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI) e eletrodialise (ED) se estabeleceram em grandes plantas industriais no mundo (BAKER, 2004).

A Figura 2.4 ressalta que o crescimento da capacidade instalada de plantas de MF e UF no mundo ocorreu a partir da década de 90.

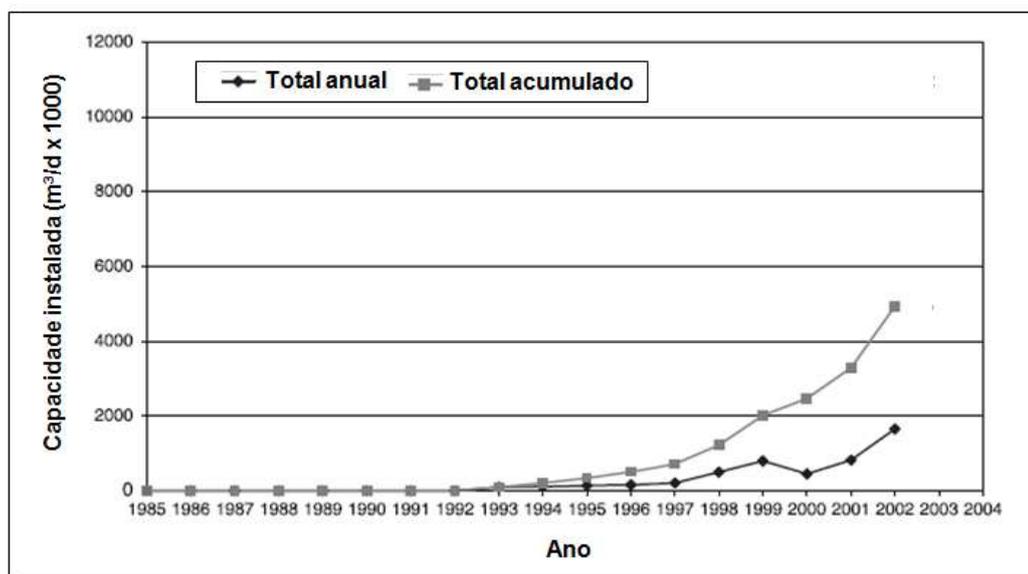


Figura 2.4. Capacidade global de MF e UF instalada. (Adpatado de LI, 2008)

Os PSM atuam em diversos setores de atividade na indústria química, na área médica, biotecnológica, alimentícia, farmacêutica, e no tratamento de águas industriais e municipais.

As membranas são usadas em larga escala para produzir água potável a partir de água salgada pelo processo de osmose inversa; tratamento de efluentes industriais; e fracionamento de macromoléculas na indústria de alimentos, por exemplo (PORTER, 1990).

Para que ocorra transporte de uma espécie através de uma membrana é necessário ter uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais com membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico, geralmente expresso em termos do gradiente de pressão e de concentração e/ou gradiente de potencial elétrico (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A Tabela 2.1 indica os PSM comerciais com suas respectivas forças motrizes, além do material retido, material permeado e aplicações para cada caso.

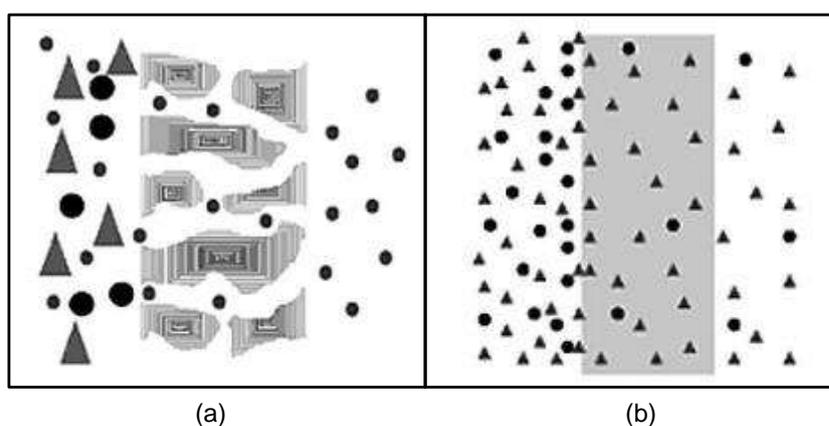
**Tabela 2.1. Processos de separação por membranas comerciais. (Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006)**

Processo	Força motriz	Material retido	Material permeado	Aplicações
Microfiltração (MF)	$\Delta P$ (0,5-2,0 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500KDa (0,01 $\mu$ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, oxigenação de sangue
Ultrafiltração (UF)	$\Delta P$ (1,0-7,0 atm)	Coloides, macromoléculas. Massa molar > 5.000Da	Água, sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos
Nanofiltração (NF)	$\Delta P$ (5,0-25,0 atm)	Moléculas de massa molar média: 500<MM<2.000Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas, biorreatores à membrana
Osmose Inversa (OI)	$\Delta P$ (15,0-80,0 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas, concentração de suco de frutas e desmineralização de águas
Diálise (D)	$\Delta C$	Moléculas de massa molar > 5.000Da	Íons orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise, rim artificial, recuperação de NaOH
Eletrodiálise (ED)	$\Delta E$	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas, purificação de água
Permeação de gases (PG)	$\Delta P$ - $\Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio, separação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois, eliminação de COV da água

$\Delta C$ : gradiente de concentração,  $\Delta P$ : gradiente de pressão,  $\Delta E$ : gradiente elétrico, KDa: Kilodaltons, Da: dalton,  $\mu$ m: micrômetros, COV: compostos orgânicos voláteis.

A separação por membranas possui dois modelos de mecanismos de transporte: modelo de sorção-difusão e exclusão por tamanho. No primeiro modelo, o permeado se dissolve no material da membrana e se difunde através da seção transversal. A separação ocorre pela diferença de solubilidade dos materiais na membrana e pela diferença na taxa de difusão. Já no segundo mecanismo, o permeado é transportado por fluxo convectivo orientado pela pressão exercida através dos pequenos poros. Nesse caso, a separação ocorre por exclusão das partículas maiores do que os poros da membrana, enquanto as partículas menores, constituirão o permeado (BAKER, 2004).

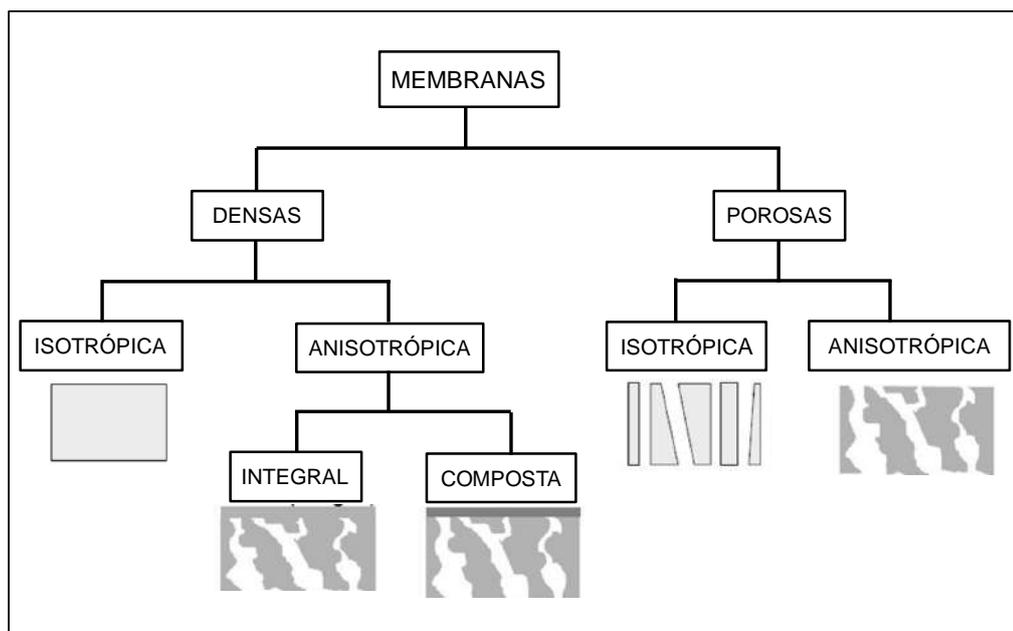
Essas situações são exemplificadas na Figura 2.5.



**Figura 2.5. Processos de separação por membranas: (a) exclusão por tamanho; (b) sorção-difusão (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).**

As membranas podem ser classificadas quanto à sua morfologia em duas grandes categorias: densas e porosas, que podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas densas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina, em torno de 1  $\mu\text{m}$ , mais fechada (com ou sem poros), chamada de pele, suportada por uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material, a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo anisotrópica composta (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A Figura 2.6 apresenta um esquema de classificação morfológica das membranas.



**Figura 2.6. Classificação morfológica das membranas poliméricas.**

As membranas porosas se caracterizam pela presença de poros em diversas faixas de tamanho e a separação é diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana através do mecanismo denominado como transporte convectivo. Desse modo, as características como distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Entretanto, dependendo do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies pode ser tanto convectivo como difusivo (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

As membranas densas são caracterizadas pela ausência de poros e o transporte ocorre segundo o mecanismo de sorção-difusão. Nesse caso, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico e, por isso, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Nesse caso, o fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos à superfície em contato com a solução a ser processada.

### 2.1.1. Modo de operação dos PSM

O modo de operação de PSM mais utilizado é a filtração frontal (*in line filtration*) ou filtração convencional, em que a alimentação é perpendicular à membrana sob aplicação de pressão. Conforme as partículas se acumulam na superfície e no interior dos poros, uma maior pressão é requerida para manter o fluxo permeado até que a membrana precise ser substituída (BAKER, 2004).

Um modo de operação alternativo é a filtração tangencial, em que a alimentação escoava paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Neste caso, o escoamento paralelo à membrana limita o acúmulo do material retido sobre a mesma, minimizando a queda de fluxo permeado (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

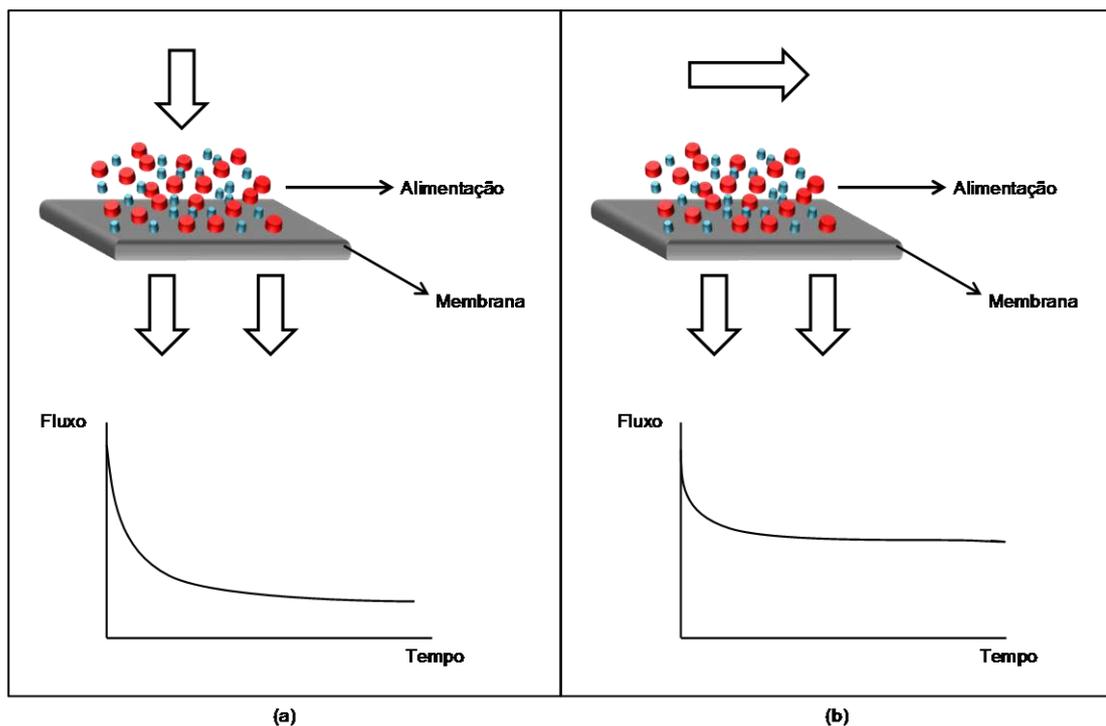


Figura 2.7. Representação do modo de operação dos PSM. (a) filtração convencional; (b) filtração tangencial.

## 2.1.2. Geometria e módulos de membranas

As membranas podem ser sintetizadas em diversas configurações como tubulares, planas e fibras ocas, dependendo do processo a que se destinam.

A membrana plana é a geometria mais empregada em todos os PSM e, geralmente, fabricada sobre um suporte poroso para aumentar a resistência mecânica e facilitar o manuseio. Para este tipo, são projetados diversos módulos, dentre os quais, destaca-se o placa-quadro e o espiral (Figura 2.8 e Figura 2.9) (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

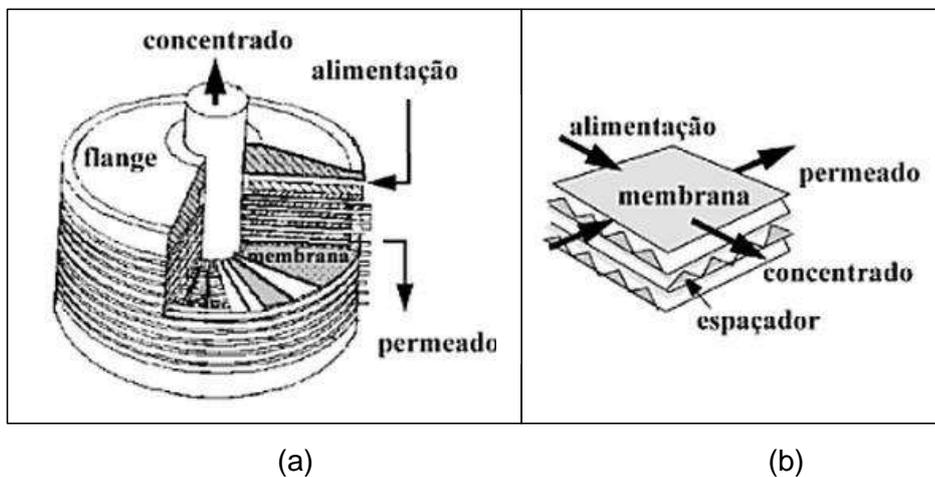


Figura 2.8. Representação do módulo: (a) placa-quadro; (b) detalhe da disposição da membrana. (Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

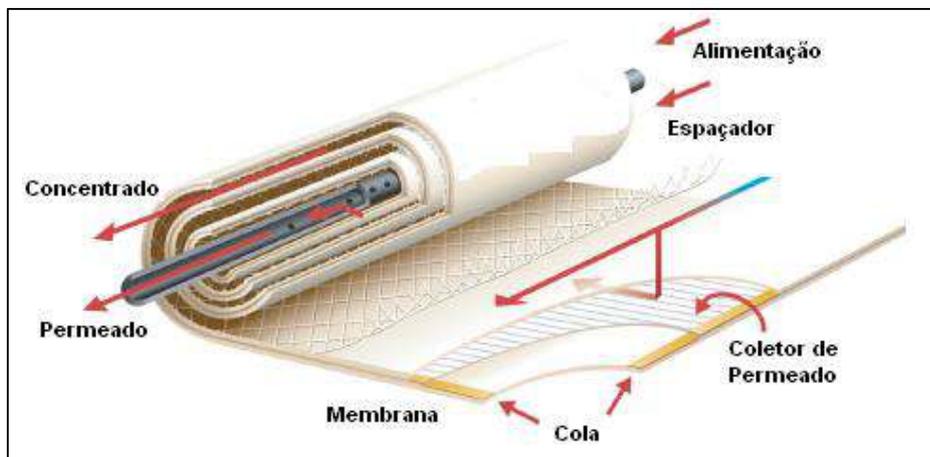


Figura 2.9. Módulo espiral de membranas planas (CUNHA, 2013).

A membrana na geometria fibra-oca apresenta a vantagem de dispensar o suporte mecânico, reduzindo o custo na fabricação. No entanto, as membranas na geometria tubular são produzidas depositando um filme polimérico sobre a superfície de um tubo poroso e levando este filme à precipitação e, por isso, possuem maior custo de fabricação (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).



**Figura 2.10. Módulo com membranas fibras ocas (TECNOFILTER, 2014).**

As principais características dos tipos de módulos de membranas estão resumidos na Tabela 2.2 e a escolha do melhor módulo dependerá das propriedades do processo e dos objetivos desejados.

**Tabela 2.2. Características dos tipos de módulos de membranas (Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).**

Módulo	Custo de fabricação	Densidade de empacotamento (área de permeação/volume – m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Processo ou escala
Placa-Quadro	Elevado	400-600	Pequena e média escala
Espiral	Elevado	800-1.000	OI, PG e PV
Fibra-oca	Baixo	10.000	Diálise, OI e PG
Tubular	Elevado	20-30	MF, UF e OI

## 2.2. Microfiltração

Microfiltração se refere ao processo de filtração utilizando membranas porosas para retenção de partículas coloidais e bactérias com diâmetro de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  (BAKER, 2004).

A produção de baixo custo nos processos farmacêuticos e eletrônicos representa uma grande parte da indústria de microfiltração. Na maioria das aplicações destas indústrias, as partículas são removidas pela microfiltração a partir de soluções já limpas (BAKER, 2004).

Além da força motriz para a separação por membranas de MF ser o gradiente de pressão, a separação ocorre sem mudança de fase, acarretando vantagens como menor consumo de energia no processo e condições brandas de operação (LI, 2008).

A estrutura microporosa da membrana deve possuir uma distribuição estreita de tamanhos de poros para assegurar a retenção de partículas de um dado tamanho e forma. Além disso, outro importante destaque destas membranas é a elevada porosidade, 70 a 80%, que alcançam altos fluxos de permeado com um mínimo de força motriz (MULDER, 1996).

As membranas devem ainda apresentar uma boa resistência mecânica, química e térmica. Estes fatores estão relacionados aos processos de produção e aos materiais utilizados em sua síntese. Desse modo, os materiais mais empregados são os polímeros, pois apresentam as características citadas e uma boa relação custo/benefício (MULDER, 1996).

O processo de microfiltração apresenta diversas aplicações, dentre as quais, pode-se ressaltar (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006):

- Esterilização microbiana, particularmente na indústria farmacêutica e na biotecnologia;
- Esterilização de ar, em especial para alimentar biorreatores que operam fermentações aeróbicas;
- Clarificação de vinhos, cervejas e sucos, sem alterar as propriedades organolépticas dos produtos;
- Purificação de águas superficiais visando à produção de água potável;
- Substituição de terras diatomáceas em processos de filtração como por exemplo, a filtração do mosto fermentado na produção de antibióticos;
- Pré-tratamento dos processos de NF e OI.

## **2.2.1. Fatores que limitam a microfiltração**

### **2.2.1.1. Polarização de concentração**

A polarização da concentração é o acúmulo do soluto retido na superfície da membrana, aumentando sua concentração na região próxima à interface entre a membrana e a solução. Esse aumento de concentração irá gerar um fluxo difusivo para a alimentação (NOBLE e STERN, 2003).

Este fenômeno é inerente ao processo de separação por membranas, logo, ocorre em toda separação. Além disso, é um fenômeno reversível e ocorre imediatamente após o início do processo até atingir um valor de equilíbrio (NOBLE e STERN, 2003).

Entretanto, caso tenha forte intensidade, pode provocar efeitos irreversíveis como incrustações e bioincrustações, além dos fatores de queda do fluxo de permeado, bloqueio de poros, aumento da resistência à passagem de solvente e perda de seletividade devido à passagem de soluto através da membrana (SILVA, 2010).

Para limitar esse efeito e manter o desempenho do processo, algumas medidas podem ser adotadas, como: pré-tratamento da corrente de alimentação; ajuste das propriedades das membranas; limpeza das membranas; e adequação do modo de operação do processo (NOBLE e STERN, 2003).

### **2.2.1.2. Incrustações e bioincrustações**

As incrustações são decorrentes da deposição irreversível de partículas, coloides, macromoléculas e sais, entre outros, na superfície da membrana ou no interior de seus poros (NOBLE e STERN, 2003).

Quando a incrustação ocorre devido a material orgânico e micro-organismos, tem-se o fenômeno da bioincrustação, também chamado de *biofouling*.

A bioincrustação causa significativo impacto de redução do fluxo permeado, e pode acarretar biodegradação da membrana, uma vez que os micro-organismos produzem ácidos como subprodutos, que são concentrados na superfície da membrana (ZHANG *et al.*, 2012).

O *biofouling* é o mais difícil de ser solucionado já que os micro-organismos têm rápido crescimento e multiplicação, inclusive em condições de baixa concentração de nutrientes (ZHANG *et al.*, 2012).

Com o objetivo de evitar as bioincrustações, utilizam-se pré-tratamentos, que diminuem a concentração de micro-organismos na corrente de alimentação; adição de agentes biocidas; modificação na superfície da membrana, e mais recentemente, uso de nanopartículas (ZHANG *et al.*, 2012).

### **2.2.2. Preparo de membranas de microfiltração**

O método de síntese de membranas utilizado mais amplamente é a inversão de fases, sendo possível obter algumas vantagens como: ampla faixa de variação do tamanho de poros; altas vazões de filtração devido à alta porcentagem de macroporos formados; e possibilidade de uso de diversos tipos de polímeros. Além disso, este processo permite a obtenção de diferentes tipos de morfologia e de propriedades de transporte (LI, 2008).

Este método caracteriza-se por transformações nas soluções poliméricas, devidas a alterações na concentração ou na temperatura da mesma, levando à sua instabilidade termodinâmica e promovendo a separação destas em pelo menos duas fases, uma rica e outra pobre em polímero. A fase rica em polímero dá origem à matriz da membrana, enquanto a fase pobre em polímero formará os poros da membrana (BAKER, 2004).

Diferentes técnicas de preparo são empregadas com o objetivo de obter certo grau de controle sobre a morfologia das membranas, como: precipitação térmica, precipitação por evaporação controlada, precipitação na presença de vapores e precipitação por imersão-precipitação. Neste estudo foi empregada a técnica de precipitação por imersão, que será mais detalhada adiante.

Na técnica de precipitação térmica, a solução polimérica é preparada em uma temperatura elevada e submetida a um resfriamento. A precipitação ocorre quando a temperatura está abaixo do ponto crítico do sistema, promovendo a separação de fases (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A precipitação térmica é utilizada com diversos polímeros, porém, mais comumente, para o polietileno e o polipropileno. A morfologia obtida depende da velocidade de

precipitação e da taxa de resfriamento, no entanto, geralmente, as membranas apresentam estrutura microporosa isotrópica (BAKER, 2004).

Na precipitação por evaporação controlada, a solução polimérica é composta de polímero e uma mistura de solventes formada por um solvente mais volátil e responsável pela solubilização do polímero, e um não-solvente, menos volátil (BAKER, 2004).

Após o espalhamento da solução em um suporte, há evaporação preferencial do solvente, que provoca aumento da concentração de polímero na solução até que a precipitação ocorra, devido à presença do não-solvente (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Esta técnica pode ser mantida até a formação completa da membrana ou pode ser interrompida e associada à imersão em um banho contendo água ou outro não-solvente (BAKER, 2004).

Como o processo de precipitação é mais lento do que na técnica de imersão-precipitação, as membranas formadas terão estrutura anisotrópica com pele densa.

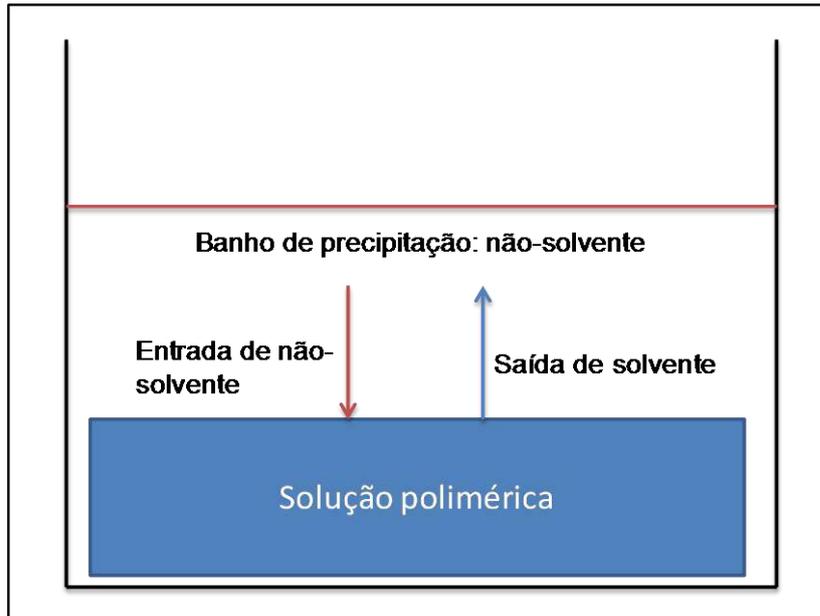
A técnica de precipitação na presença de vapores é um método mais complexo e, geralmente, associado à evaporação controlada para sintetizar membranas de microfiltração (BAKER, 2004).

Neste caso, a solução polimérica é constituída de polímero e solvente, sendo exposta à presença de vapores do próprio solvente e de um não solvente adequado. A difusão do vapor de não-solvente na solução polimérica elevará sua concentração até ocorrer a precipitação. As membranas formadas apresentam morfologia microporosa, sem pele densa, e mais isotrópicas do que as preparadas por imersão-precipitação.

A técnica de precipitação por imersão, utilizada neste trabalho, consiste na imersão do filme de solução polimérica composta de polímero e solvente, em um banho de precipitação contendo um não-solvente para o polímero (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A solução precipitará devido à difusão do solvente para o banho de precipitação e do não-solvente para a solução.

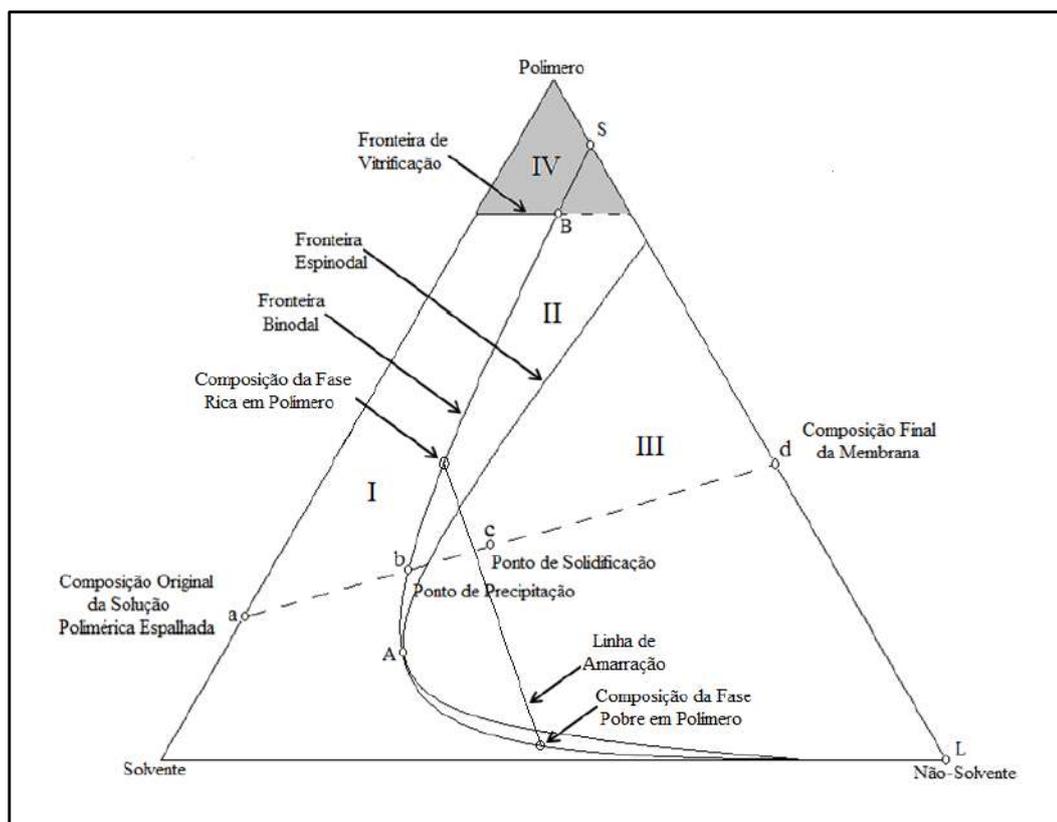
A Figura 2.11 ilustra a transferência de massa que ocorre durante a formação da membrana após a imersão no banho de precipitação.



**Figura 2.11. Transferência de massa durante a formação de membranas poliméricas pela técnica de imersão-precipitação.**

O processo de separação de fases em sistemas poliméricos é determinado por aspectos termodinâmicos e cinéticos e a partir deles é possível prever a morfologia a ser obtida. A cinética envolvida na etapa preliminar de transferência de massa pode determinar o tipo de estrutura da membrana resultante (CARVALHO, 2001).

A Figura 2.12 representa um típico diagrama ternário, em que os vértices indicam cada componente puro e os eixos indicam as misturas binárias. No interior do diagrama estão representadas as misturas ternárias, onde encontra-se a linha de amarração com as composições de equilíbrio da fase rica e pobre em polímero geradas na separação de fases.



**Figura 2.12. Diagrama de fases ternário para um sistema genérico contendo polímero (P), solvente (S) e não-solvente (NS), onde (I) é a região de uma fase, (II) região metaestável, (III) região instável e (IV) região de vitrificação. (CUNHA, 2013)**

O diagrama é dividido em 4 principais regiões (BAKER, 2004):

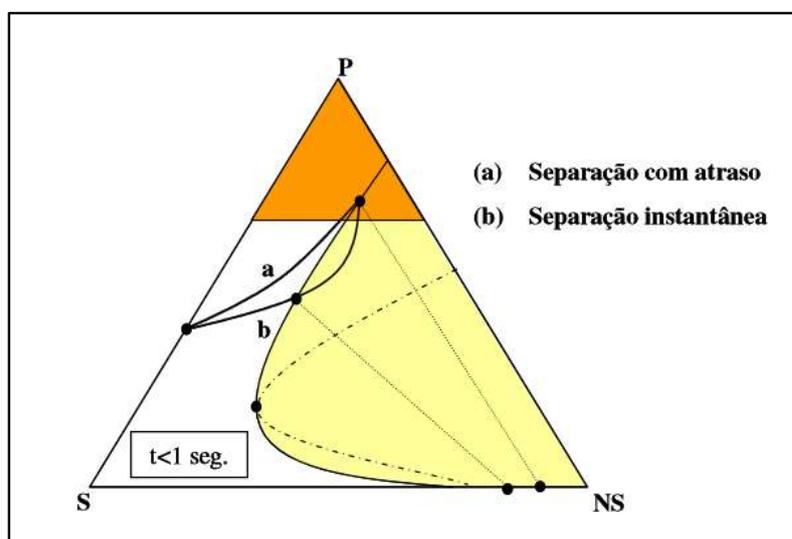
- Região I: região de uma fase, onde os componentes são miscíveis;
- Região II: região metaestável, possuindo tamanho variado dependendo da massa molar do polímero e limitada pelas fronteiras binodal e espinodal. Quanto maior for a massa molar, mais larga será esta região;
- Região III: região instável, onde o filme polimérico se separa espontaneamente em duas fases;
- Região IV: região de vitrificação, onde a solução tem alta concentração de polímero, atingindo alta viscosidade característica de um sólido e reduzindo os movimentos segmentais do mesmo.

O caminho percorrido durante a formação da membrana começa no ponto *a* que representa a composição original do filme polimérico e termina no ponto *d*, indicando a composição final da membrana.

O ponto *b* representa a concentração em que há a precipitação da primeira molécula do polímero, localizando-se na fronteira binodal e o ponto *c*, a concentração em que a fase rica em polímero pode ser interpretada como sólida devido a sua alta concentração e, por isso, é chamado de ponto de solidificação (BAKER, 2004).

Existem diversos modelos para descrever a transferência de massa durante as etapas que antecedem a precipitação da solução. REUVERS (1987) propõe dois tipos de mecanismos distintos para a formação de membranas: precipitação instantânea e precipitação com atraso, conforme ilustrado na Figura 2.13.

Os dois mecanismos diferem quanto ao momento da separação de fases após a imersão da solução no banho de precipitação.



**Figura 2.13. Representação de um diagrama de fases ternário contendo os mecanismos de precipitação propostos por REUVERS (BERTOLDO, 2005).**

O mecanismo de precipitação com atraso, caracteriza-se pela existência de um tempo mensurável entre o instante da imersão e o momento da separação de fases. Essa situação ocorre quando o fluxo de saída do solvente é maior do que o fluxo de entrada de não-solvente, e é representada pelo caminho *a* da Figura 2.13.

A concentração de polímero na camada superficial do filme aumenta consideravelmente, atuando como resistência adicional para a saída de solvente e/ou entrada de não-solvente, e a concentração de polímero nas subcamadas aumenta lentamente, favorecendo a separação de fases líquido-líquido.

Na precipitação instantânea, a precipitação se inicia no momento em que a solução polimérica entra em contato com o banho de precipitação, ocorrendo rápida transferência de massa. A morfologia obtida é composta de uma pele porosa e subcamadas mais porosas.

Essa situação é representada pelo caminho *b* da Figura 2.13.

Durante o processo de inversão de fases por imersão-precipitação é comum o aparecimento de macroestruturas com diferentes formatos, chamadas macroporos ou macrovazios. Estes são formados devido à expansão dos núcleos da fase pobre em polímero, principalmente pela entrada de solvente da fase rica em polímero que os circunda (CARVALHO, 2001).

### **2.3. Nanopartículas de Prata**

A prata é amplamente conhecida por sua capacidade bactericida, sendo o elemento mais tóxico para micro-organismos, na seguinte sequência (ZHAO e STEVENS, 1998):

Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn

A prata age como agente bactericida de alto potencial contra um extenso espectro de bactérias, enquanto exibe baixa toxicidade para as células mamárias (ZHAO e STEVENS, 1998).

A escala nanométrica inclui as partículas em escala de 1 a 100 nanômetros, sendo que 1nm equivale a um bilionésimo de metro (CARVALHO, 2012).

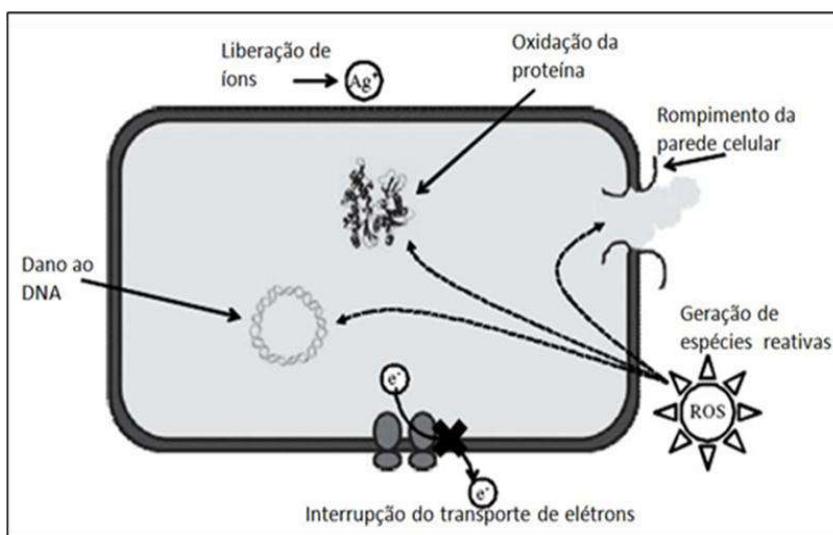
Neste cenário, as nanopartículas de prata estão sendo amplamente estudadas, pois associam as vantagens de escala nanométrica como elevada razão área/volume às propriedades bactericidas, sendo utilizadas em diversos produtos com o objetivo de evitar infecções, como: pomadas para queimaduras e feridas, revestimentos de cateteres, cremes dentais e outros dispositivos médicos (ANSARI, KHAN, et al., 2011).

Além disso, são utilizadas em sistemas de purificação de água; revestimentos de máquinas de lavar roupa, máquinas de lavar louça, refrigeradores; e assentos sanitários (ANSARI, KHAN, et al., 2011).

O efeito bactericida da prata é bem conhecido, porém, os mecanismos de ação ainda não são completamente explicados. Atualmente, muitos estudos visam compreender e explicar detalhadamente estes mecanismos.

Entretanto, na literatura, alguns efeitos são mais citados, entre eles: (Figura 2.14)

- Interação da prata com o grupo tiol (S-H) das proteínas, resultando na inativação de enzimas envolvidas na respiratórias, além da geração de espécies reativas ao oxigênio (ROS) (MATSUMURA, YOSHIKATA, et al., 2003) (FENG, WU, et al., 2000) (MORONES, ELECHIGUERRA, et al., 2005);
- Penetração das AgNps no interior da célula bacteriana resultando em danos ao DNA e à sua replicação (MATSUMURA, YOSHIKATA, et al., 2003) (MORONES, ELECHIGUERRA, et al., 2005);
- A adesão de nanopartículas à superfície da membrana, alterando as propriedades desta, como por exemplo, a permeabilidade da célula (SONDI e SALOPEK-SONDI, 2004);
- Dissolução das AgNps com liberações de prata iônica, aumentando o efeito antimicrobiano (MORONES, ELECHIGUERRA, et al., 2005).



**Figura 2.14. Esquema representativo dos mecanismos de ação bactericida das AgNps (Adaptado de LI, MAHENDRA, et al., 2008).**

Um dos maiores problemas da utilização de nanomateriais para o tratamento de água é o desprendimento destes materiais durante a filtração, não somente pelo custo na perda dos nanomateriais, como também pelos impactos na saúde humana e no ecossistema (LI, MAHENDRA, et al., 2008).

Não há evidências de toxicidade das AgNps para o ser humano; entretanto, os efeitos como o escurecimento da pele e mucosas durante longa exposição em alta concentração de prata têm sido observados (LI, MAHENDRA, et al., 2008).

Segundo a *World Health Organization* (WHO), a concentração de prata tolerável, sem causar qualquer risco à saúde humana é de 0,1 mg de prata/L de água (WHO, 2004).

As AgNps podem ter diferentes formas como esferas, hexágonos, prismas triangulares, barras e podem ser sintetizadas por métodos químicos, físicos e biológicos, embora o método químico seja o mais empregado (MORITZ e MORITZ, 2013).

Os métodos físicos são aqueles em que o metal é subdividido até uma escala menor de tamanho por processos de vaporização/resfriamento e os métodos químicos são aqueles em que o material em escala nanométrica é obtido através do crescimento controlado até o tamanho desejado (ROUCOUX, SCHULZ e PATIN, 2002).

Os métodos químicos são mais largamente utilizados, pois permitem maior controle do tamanho das nanopartículas e homogeneidade, enquanto os métodos físicos apresentam maior dispersão na distribuição de tamanho das nanopartículas sintetizadas (ROUCOUX, SCHULZ e PATIN, 2002).

Os principais métodos de síntese de nanopartículas metálicas são: redução química de sais de metais de transição; decomposição térmica; decomposição fotoquímica; e método sonoquímico (ROUCOUX, SCHULZ e PATIN, 2002).

O método de redução química de sais de metais de transição é o mais utilizado, especialmente pela grande versatilidade na escolha de agentes redutores.

Os principais agentes redutores são: alcoóis como etanol e 2-propanol; hidrogênio e monóxido de carbono; hidretos como borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e borohidreto de potássio ( $\text{KBH}_4$ ); e outros agentes como hidrazina e citrato de sódio (ROUCOUX, SCHULZ e PATIN, 2002).

Quando o meio reacional é orgânico, são utilizados compostos que funcionam como solvente e agente redutor, como o caso dos solventes dimetilformamida (DMF) e dimetilacetamida (DMAc) (CUSHING, KOLESNICHENKO e O'CONNOR, 2004).

Agentes redutores fortes geram nanopartículas com uma menor dispersão de tamanho, enquanto agentes redutores fracos sintetizam AgNps polidispersas (MARAMBIO-JONES e HOEK, 2010) (SHARMA, YNGARD e LIN, 2009).

A redução química dos precursores metálicos consiste na formação de coloides em condições de supersaturação pela adição de um agente redutor no meio reacional, sendo este, aquoso ou orgânico. Este processo é constituído de etapas de nucleação, crescimento e aglomeração das partículas (MURRAY, KAGAN e BAWENDI, 2000) (GONSALVES, LI, *et al.*, 2000).

A chave para a etapa de nucleação é a condição de supersaturação. Desse modo, forma-se um grande número de centros de nucleação que constituirão a etapa de crescimento e posterior aglomeração (CUSHING, KOLESNICHENKO e O'CONNOR, 2004).

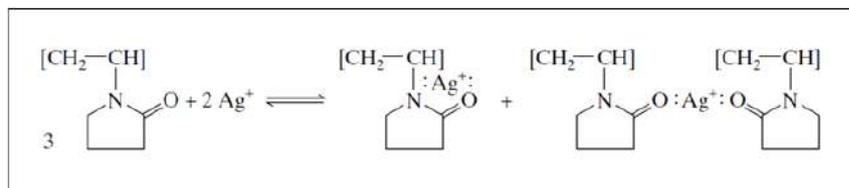
Como as pequenas partículas tendem a se agregar para formar cristais termodinamicamente mais estáveis, é necessário desenvolver mecanismos para controlar o crescimento das nanopartículas e evitar a aglomeração.

Para isso, normalmente são adicionados agentes estabilizantes que induzem dois efeitos: estabilização por repulsão eletrostática, onde as nanopartículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada e estabilização por impedimento estérico, onde as nanopartículas são recobertas por agentes estabilizantes evitando o contato das mesmas (GONSALVES, LI, *et al.*, 2000).

O polímero poli(vinilpirrolidona) (PVP) é um agente estabilizante bastante empregado, já que apresenta átomos de nitrogênio e oxigênio que interagem com o metal, além de funcionar como agente redutor pela forte interação entre o grupo amida e os íons de prata.

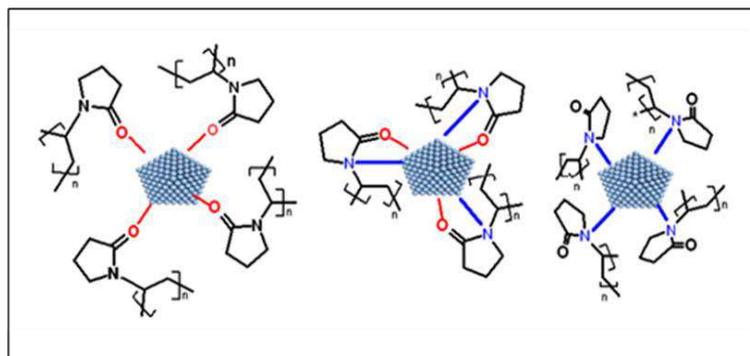
O mecanismo de estabilização das AgNps a partir da adição de PVP foi dividido em três estágios (ZHANG, ZHAO e HU, 1996):

- 1º estágio: formação de um complexo de Ag-PVP. Nesse caso, os átomos de nitrogênio e oxigênio ocupam o orbital sp dos íons prata (Figura 2.15);



**Figura 2.15. Mecanismo de formação do complexo Ag-PVP.**

- 2º estágio: nucleação e crescimento das AgNps pela interação com o nitrogênio e o oxigênio constituintes do PVP;
- 3º estágio: estabilização das AgNps por impedimento estérico promovido pelo complexo formado com o PVP.



**Figura 2.16. Representação da estabilização das AgNps através de impedimento estérico (MDLULI, SOSIBO, et al., 2011).**

A decomposição sonoquímica ocorre devido ao fenômeno de cavitação acústica que promove a formação, o crescimento e a explosão de bolhas no meio líquido. As condições drásticas de temperatura (maior que 5000K) e pressão (maior que 20 MPa) induzem a redução dos sais metálicos (ROUCOUX, SCHULZ e PATIN, 2002).

Esta redução sonoquímica ocorre em três estágios: geração de espécies ativas, redução do metal e crescimento dos colóides (ROUCOUX, SCHULZ e PATIN, 2002).

O método fotoquímico utiliza uma radiação ionizante para reduzir os sais metálicos através da formação de radicais livres (ROUCOUX, SCHULZ e PATIN, 2002).

Recentemente, surgem os métodos “verdes”, que utilizam polissacarídeos como agentes estabilizantes, contribuindo para a redução dos sais de prata, embora esse

mecanismo ainda não seja completamente compreendido. (MARAMBIO-JONES e HOEK, 2010) (SHARMA, YNGARD e LIN, 2009).

Outra metodologia também considerada “verde” é a síntese por irradiação de soluções contendo agentes estabilizantes e sal precursor. Neste caso, não é necessário utilizar agente redutor químico, e produz AgNps em tamanhos em torno de 20 nm (MARAMBIO-JONES e HOEK, 2010) (SHARMA, YNGARD e LIN, 2009).

O método biológico envolve a produção de AgNps utilizando extratos de micro-organismos (proteínas, aminoácidos, polissacarídeos e vitaminas) como agentes redutores e estabilizantes. Além disso, há síntese de AgNps a partir de diversos micro-organismos como *Bacillus licheniformis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas stutzeri* (MARAMBIO-JONES e HOEK, 2010) (SHARMA, YNGARD e LIN, 2009).

A síntese de nanopartículas pode ser realizada *ex situ* na superfície do poro de membranas já existentes, acarretando vantagens na melhoria da reprodutibilidade de preparação do nanocompósito; possibilidade de reutilizar a matriz polimérica e regeneração das nanopartículas; e melhor acessibilidade destas pelas espécies a serem permeadas (TAUROZZI, ARUL, et al., 2008).

Em contraste, a incorporação de nanopartículas durante a formação da membrana (*in situ*) permite o projeto de estruturas de nanocompósitos com melhores propriedades mecânicas e de separação. A estrutura das membranas resultantes é geralmente uma função das propriedades físicas e químicas da matriz do polímero e das nanopartículas, bem como o método de incorporação das mesmas (TAUROZZI, ARUL, et al., 2008).

O método de síntese empregado é importante porque a atividade bactericida depende da forma, tamanho, distribuição de tamanho, morfologia e estabilidade das AgNps (MORITZ e MORITZ, 2013).

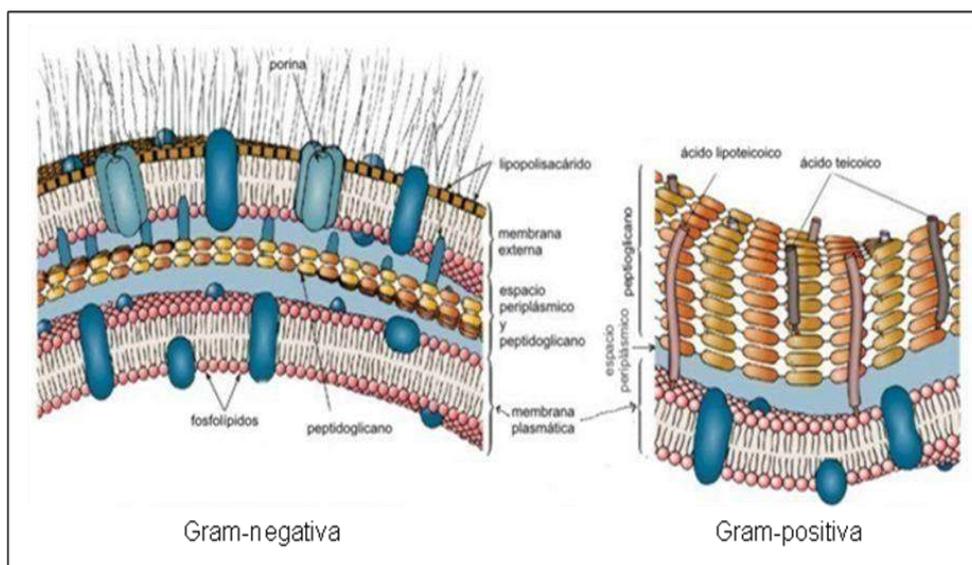
A formação de aglomerados de nanopartículas causa modificações nas propriedades químicas, físicas e bactericidas e, desse modo, para evitar esses problemas, diversos suportes estão sendo estudados (MORITZ e MORITZ, 2013).

O suporte ideal deve manter interação com as AgNps e com as bactérias, além de ter uma boa uniformidade no espalhamento. Atualmente, filmes orgânicos, membranas, fibras e nanomateriais estão sendo estudados para a utilização como suportes (MORITZ e MORITZ, 2013).

A interação das AgNps com as bactérias depende da classificação destes micro-organismos.

As bactérias são classificadas em Gram-negativas e Gram-positivas em relação ao componente peptidoglicano em sua parede celular. As bactérias Gram-negativas possuem apenas uma fina camada de peptidoglicanos, em torno de 2-3 nm, entre a membrana citoplasmática e a externa, enquanto que as Gram-positivas possuem uma camada de peptidoglicano mais grossa, em torno de 30 nm, já que não possuem membrana externa, conforme exemplificado na Figura 2.17 (MORONES, ELECHIGUERRA, et al., 2005).

Por possuírem a camada de peptidoglicano mais fina, as bactérias Gram-negativas têm maior facilidade para a penetração das AgNps, ao contrário das bactérias Gram-positivas (YOKSAN e CHIRACHANCHAI, 2010).



**Figura 2.17. Estrutura esquemática de membranas de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas (RIVAS, 2006).**

BASRI et al. (2010) investigaram os efeitos da adição de poli(vinilpirrolidona) (PVP) e de 2,4,6-triaminopirimidina (TAP) na superfície das membranas planas de poli(etersulfona) (PES) em relação à aplicação antibactericida. A adição de PVP tem o objetivo de aumentar a hidrofiliabilidade da membrana, além de agir como agente redutor da prata, alterando seu estado de oxidação de +1 para 0. Já o TAP é um composto em potencial para ser utilizado como compatibilizante na preparação de membranas poliméricas.

Neste trabalho, o solvente utilizado foi N,N-metilpirrolidona (NMP), o sal de prata precursor foi o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e as membranas foram sintetizadas através da técnica de imersão-precipitação com diferentes concentrações de PES,  $\text{AgNO}_3$ , PVP, TAP e NMP.

A maior contribuição deste trabalho foi a comprovação de menor perda de AgNps durante a filtração e no banho de imersão para as membranas contendo os aditivos, além da formação do halo de inibição para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

ZODROW et al. (2009) prepararam membranas de ultrafiltração com AgNps adquiridas prontas e adicionadas à solução polimérica de polisulfona (PSF) e PVP em solvente NMP através da técnica de inversão de fases por imersão-precipitação.

Este trabalho indicou que as membranas impregnadas com AgNps não alteram a permeabilidade hidráulica e as suas morfologias, em comparação às membranas isentas de AgNps. Além disso, comprovou-se a efetiva ação antimicrobiana com 99% de retenção de bactérias do gênero *Escherichia coli* K12 e *Pseudomonas mendocina* KR1, assim como previne a adesão destas na superfície das membranas, reduzindo a formação de biofilme.

Os autores destacam a necessidade de maiores estudos para determinar metodologias de fixação das AgNps nas membranas para que não haja perda de prata para a solução filtrada, o que reduziria a eficiência de retenção e contaminaria o produto.

TAUROZZI et al. (2008) estudaram a influência das condições de preparo na estrutura das membranas contendo AgNps, utilizando, para isso, duas rotas de incorporação (*in situ* e *ex situ*) e diferentes composições das soluções poliméricas para variar a porosidade da matriz da membrana.

Neste estudo, as membranas foram sintetizadas utilizando o polímero PSF nos solventes DMAc e DMF, com o sal precursor nitrato de prata. Além disso, utilizou-se o 2-propanol e o polietilenoglicol (PEG) com o objetivo de aumentar a porosidade das membranas.

A partir de testes microbiológicos com a bactéria *Escherichia coli*, os autores concluíram que tanto as membranas com AgNps *in situ* quanto as *ex situ* apresentaram menor crescimento microbiano em suas superfícies do que as membranas nas mesmas condições, porém isentas de AgNps. Entretanto, as membranas contendo AgNps *in situ* mostraram resultados melhores do que as *ex situ*, fato que pode ser atribuído ao maior número de pequenas nanopartículas presentes neste tipo de membrana.

Em relação a porosidade, foi possível observar uma maior formação de biofilme nas membranas com maior porosidade, devido à facilidade de fixação das bactérias nesta morfologia.

YOKSAN et al. (2010) avaliaram a concentração inibitória mínima (MIC) de AgNps dispersas em filmes de quitosana, sintetizadas por irradiação de raios- $\gamma$ , além do teste de halo de inibição para as bactérias Gram positivas *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus* e para a bactéria Gram negativa *Escherichia coli*.

Para as soluções de quitosana sem AgNps, os valores de MIC obtidos foram: 312,50, 312,50 e 625,00  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  para *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*, respectivamente. No entanto, para as soluções à base de quitosana e AgNps, este valor tem uma queda para 5,64  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  contra todas as bactérias.

No teste do halo de inibição, foi possível observar que nos filmes sem AgNps, houve crescimento bacteriano no contorno do filme para todas as espécies, enquanto que nos filmes com AgNps, há formação de um halo em que não ocorre crescimento bacteriano. Além disso, observa-se que a inibição é maior para as bactérias Gram-negativas, *Escherichia coli*, do que para as Gram-positivas, sendo um resultado dependente da estrutura das células destes micro-organismos.

ZHANG et al. (2012) sintetizaram AgNps a partir de bactérias do ácido láctico, *Lactobacillus fermentum* e investigaram a ação anti bacteriana em membranas de PES. As membranas foram preparadas pela técnica de imersão-precipitação, utilizando água como banho de imersão, fornecendo uma morfologia porosa assimétrica, com uma fina camada densa superior e presença de macrovazios na seção transversal.

Para comprovar a propriedade bactericida, foi realizado o teste do halo de inibição com as bactérias Gram-negativas *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* durante 24 horas. Os autores observaram o crescimento das bactérias nas membranas contendo apenas PES, enquanto que as membranas com AgNps apresentaram um halo de inibição, crescente em relação a concentração de prata presente em cada membrana.

Além disso, foi possível concluir que com a adição das AgNps há aumento da hidrofobicidade, que dificulta a adesão das bactérias na membrana. Este fato foi verificado ao longo de 9 semanas, comparando a membrana sem AgNps com as membranas contendo AgNps.

JAIN et al. (2005) estudaram a propriedade bactericida das AgNps em espumas de poliuretano (PU) imersas em solução contendo AgNps.

Os testes microbiológicos foram realizados com a bactéria *Escherichia coli*, onde a contagem de bactérias indicou a ausência destas em todos os casos contendo AgNps, e o teste do halo evidenciou a formação de um halo de inibição de crescimento, em comparação com as espumas contendo apenas PU.

PHONG et al. (2009) prepararam soluções contendo AgNps a partir de PVP, etileno glicol e  $\text{AgNO}_3$  em que as espumas de PU foram imersas durante 10 horas.

A contagem de bactérias após a filtração nas espumas de PU foi realizada utilizando as bactérias Gram-negativa *Escherichia coli* e a Gram-positiva *B. subtilis*. Em todos os casos contendo AgNps não houve presença de bactérias no permeado; no entanto, para a espuma de PU puro houve crescimento bacteriano.

Os principais resultados estão resumidos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Resumo das referências bibliográficas.

Referência bibliográfica	Polímero	Solvente	Aditivo	Bactérias	Teste do Halo de Inibição	Retenção de bactérias
Basri et al., 2010	PES	NMP	PVP e TAP	<i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i> : halo de 2,9% <i>Staphylococcus aureus</i> : halo de 8,2%	-
Zodrow et al., 2012	PSF	NMP	-	<i>Escherichia coli</i> K12 e <i>Pseudomonas mendocina</i> KR1	-	99% para os dois casos
Yoksan et al., 2010	Quitosana	Ácido acético	-	<i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Bacillus cereus</i>	<i>Escherichia coli</i> : halo de 14%, 16% e 18% <i>Staphylococcus aureus</i> : halo de 7%, 14% e 15% <i>Bacillus cereus</i> : halo de 8%, 12% e 13% (dependendo da concentração de AgNps)	
Zhang et al., 2012	PES	DMA	-	<i>Escherichia coli</i> e <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> : halos de 16%, 20%, 24% e 30% conforme há aumento na concentração de AgNps	
Jain et al., 2005	PU	Água	Citrato de sódio	<i>Escherichia coli</i>	Formação de halo para todos os casos contendo AgNps	100% para todos os casos contendo AgNps
Phong et al., 2009	PU	Etileno glicol	PVP	<i>Escherichia coli</i> e <i>B. subtilis</i>		100% para todos os casos contendo AgNps

## **2.4. Purificação de Águas por Microfiltração**

O aumento das restrições nas legislações ambientais é um fator do crescimento da utilização da microfiltração, que requer tecnologias avançadas para desinfecção de águas, por exemplo. Além disso, há aumento na demanda de membranas de microfiltração como pré-tratamento da osmose inversa em processos de reúso de água e aproveitamento da água dos oceanos e mares (LI, 2008).

No Brasil, diversas leis estimulam o estudo de formas de reúso de água industrial, como por exemplo, a Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997 que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, estabelecendo a outorga dos direitos de uso destes recursos e a cobrança pelo uso dos mesmos.

A Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000 dispõe sobre a criação da Agência Nacional de Águas - ANA, entidade federal de implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e de coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

Em vista desses fatores, a microfiltração possui papel de destaque no setor de tratamento de água, viabilizando a reutilização de águas, o que reduz as vazões de captação e lançamento. O montante de recursos economizados com a redução do custo pelo tratamento de efluentes pode cobrir os custos de instalação de um sistema de reciclagem interna de água na unidade industrial (DIFANTE e SILVA, 2007).

## **2.5. Indústria de Bebidas no Brasil**

A indústria de bebidas no Brasil é um mercado consolidado e com grandes perspectivas de crescimento, devido principalmente aos grandes eventos esportivos que serão sediados no país, impulsionando o consumo de bebidas como água, refrigerantes, sucos, refrescos, cervejas e destilados.

Segundo a Pyxis Consumo, ferramenta de pesquisa de mercado do Ibope Inteligência, nos próximos anos a Companhia de Bebidas das Américas (Ambev) deverá investir cerca de 2,5 bilhões de reais em todo o país, visando à ampliação do setor e melhoria da qualidade de seus produtos para o atendimento desta nova demanda de consumo.

A Tabela 2.4 demonstra os valores da produção de algumas bebidas no Brasil.

**Tabela 2.4. Volume anual de produção de algumas bebidas no Brasil entre 2010 e 2014.**  
(Adaptado da RECEITA FEDERAL, 2014)

Ano	Volume anual de refrigerantes (bilhões de litros)	Volume anual de cerveja (bilhões de litros)	Volume anual de refrescos, isotônicos e energéticos (bilhões de litros)	Volume anual de água mineral (bilhões de litros)
2010	15,0	12,8	-	-
2011	16,3	13,3	-	-
2012	16,2	13,7	0,480	1,12
2013	15,6	13,5	0,544	0,486
2014*	2,7	2,5	-	-

\*Estimativa com base em dados até 03-03-2014

Nestes setores há grande consumo de água tanto na composição das bebidas como na lavagem de garrafas, tanques e limpeza em geral.

Os refrigerantes, por exemplo, possuem como composição básica: 88% de água, 8-12% de açúcar e 1-2% de outros aditivos de volume final (LIMA e AFONSO, 2009).

Além da água utilizada na constituição do produto, a etapa de lavagem das embalagens, equipamentos e instalações em si é a maior consumidora de água na indústria de refrigerantes. Esta etapa é também responsável pela geração de efluentes líquidos.

O consumo de água nas lavadoras de garrafas depende basicamente da tecnologia empregada no equipamento. As lavadoras mais modernas consomem menor quantidade de água, cerca de 0,5 L de água/L de volume nas garrafas, e em máquinas mais antigas, este valor atinge 3,0 a 4,0 L de água/L de volume nas garrafas (SANTOS e RIBEIRO, 2005).

Para minimizar o consumo de água na lavagem de garrafas, recomenda-se utilizar múltiplos estágios. Além disso, outra medida verificada em algumas empresas de refrigerantes do Estado de São Paulo é o uso do efluente da lavadora de garrafas em uma

etapa anterior, de pré-lavagem das mesmas. Segundo estas empresas, a ação permite uma redução de até 30% do consumo de água e este efluente ainda pode ser usado na lavagem de engradados que, em geral, é realizada com água limpa (COMPANHIA BRASILEIRA DE BEBIDAS – FILIAL JAGUARIÚNA, 2003).

A partir de ações para o uso sustentável da água, a Coca-Cola FEMSA Brasil conseguiu reduzir o consumo de água para 1,5 L de água/ L de bebida produzido em sua planta de Jundiaí, em 2007, e a média de suas outras 36 plantas brasileiras foi de 2,1 L de água/ L de bebida (FEMSA E COCA-COLA, 2007)

Na indústria cervejeira, utiliza-se cerca de 4 litros de água para o processamento e incorporação em 1 litro de cerveja.

Esse consumo de água foi possível devido a iniciativa de reaproveitamento da água usada na lavagem de garrafas e na limpeza em geral pois, até 2002, as empresas consumiam cerca de 5,6 litros de água por litro de cerveja produzida (AKATU, 2011).

Desse modo, é de grande interesse o estudo para viabilizar a reutilização da água na etapa de lavagem das garrafas, já que o consumo de bebidas é alto, acarretando alto consumo de água.

De acordo com o Art. 15 do Decreto nº 2.314, de 04 de setembro de 1997, a água destinada à produção de bebida deverá ser limpa, inodora, incolor, sem germes patogênicos e observar o padrão de potabilidade.

Segundo a Portaria nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000, o padrão microbiológico de potabilidade de água para o consumo humano estabelece os valores máximos permitidos (VMP) conforme a Tabela 2.5 (BRASIL., 2000).

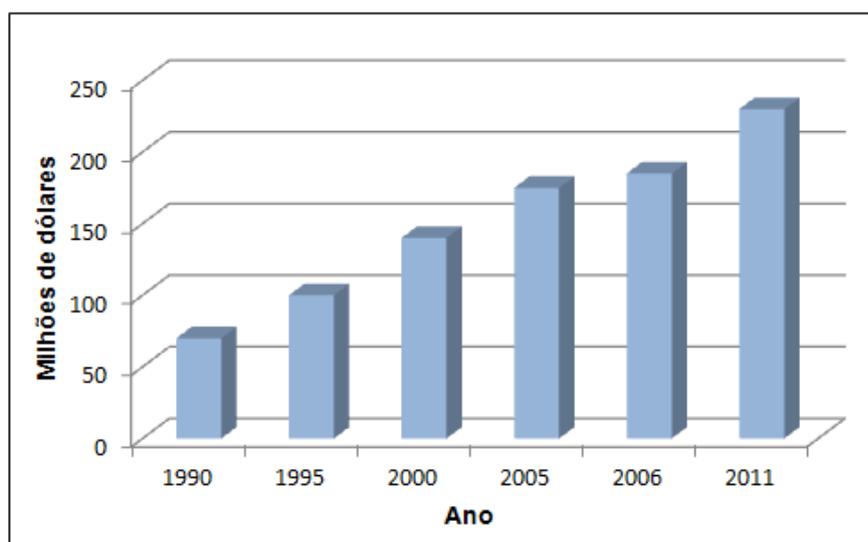
**Tabela 2.5. Padrão microbiológico de potabilidade da água para consumo humano (BRASIL.,2000).**

PARÂMETRO	VMP (1)
Água para consumo humano (2)	
<i>Escherichia coli</i> ou coliformes termotolerantes (3)	Ausência em 100ml
Água na saída do tratamento	
Coliformes totais	Ausência em 100ml
Água tratada no sistema de distribuição (reservatórios e rede)	
<i>Escherichia coli</i> ou coliformes termotolerantes (3)	Ausência em 100ml
Coliformes totais	Sistemas que analisam 40 ou mais amostras por mês: Ausência em 100ml em 95% das amostras examinadas no mês; Sistemas que analisam menos de 40 amostras por mês: Apenas uma amostra poderá apresentar mensalmente resultado positivo em 100ml

- (1) Valor máximo permitido.  
 (2) Inclui fontes individuais como poços, minas e nascentes.  
 (3) A detecção da *Escherichia coli* deve ser preferencialmente adotada.

Os processos de separação por membranas vêm ganhando uma maior importância no campo do tratamento de efluentes com o objetivo de se obter águas com qualidade de reúso (BARBOSA, 2009).

Segundo dados do BCC Research, a previsão dos EUA para o valor do mercado de membranas na indústria alimentícia e de bebidas é de 185 milhões de dólares em 2006 e de 230 milhões de dólares em 2011, conforme exemplificado na Figura 2.18.



**Figura 2.18. Previsão de valor do mercado de membranas na indústria alimentícia e de bebidas (Adaptado de BCC RESEARCH, 2006).**

## 2.6. Análise Econômica

Este item descreve as principais considerações utilizadas para realizar uma análise preliminar e avaliar a viabilidade econômica da utilização de membranas de microfiltração contendo nanopartículas de prata para a purificação de água.

A terminologia industrial define o custo como um gasto relativo a bem ou serviço utilizado na produção de outros bens ou serviços. Independente de ser pago imediatamente ou no futuro, o custo de um item é estabelecido pelo seu preço (MARTINS, 2003).

Os custos podem ser classificados em diretos ou indiretos. Os custos diretos são os diretamente apropriados aos produtos, bastando haver uma medida de consumo, já os indiretos não oferecem condição de medida objetiva e qualquer tentativa de alocação tem de ser feita de maneira estimada (MARTINS, 2003).

No entanto, a classificação de custos mais importante subdivide-os em: custos variáveis e custos fixos.

Os custos variáveis dependem diretamente do volume de produção em uma unidade de tempo, ao contrário dos custos fixos, que possuem determinados valores independentemente das oscilações no volume de produção (MARTINS, 2003).

Os custos variáveis incluem matérias-primas, catalisadores, utilidades como energia, enquanto os custos fixos incluem mão-de-obra de operação, manutenção, depreciação, taxas e seguros e despesas gerais de funcionamento (HEATON, 1996).

Para realizar uma avaliação de custos existem diversos métodos como: método do valor presente líquido, método do valor futuro líquido, método da taxa interna de retorno, método do prazo de retorno ou prazo de recuperação do investimento e método do custo benefício (HIRSCHFELD, 2000). A alternativa mais conveniente depende do problema em questão.

O método do valor presente líquido (VPL) tem como finalidade determinar um valor no instante considerado inicial. Este valor é obtido utilizando a taxa de juros de mercado ou a taxa mínima de atratividade (TMA). Considera-se o projeto economicamente viável quando o VPL for maior que zero.

A taxa mínima de atratividade (TMA) deve representar o custo de oportunidade do capital para a empresa (CLEMENTE, 2008).

O VPL é a diferença entre o valor investido e o valor dos benefícios esperados, no fluxo de caixa do projeto, descontados para a data inicial, usando como taxa de desconto a TMA (CLEMENTE, 2008).

O método do valor futuro líquido determina um valor no instante considerado final, partindo-se de um fluxo de caixa. Assim como no método do VPL, utiliza-se a taxa de mercado ou taxa mínima de atratividade para obter esse valor.

O método da taxa interna de retorno (TIR) leva em consideração uma parcela percentual em relação à quantia investida, denominada taxa de retorno. Do ponto de vista matemático, a TIR é a taxa que torna nulo o VPL de um fluxo de caixa. Considera-se o projeto economicamente viável quando esta parcela for superior à TMA.

O método do prazo de retorno ou prazo de recuperação do investimento (PRI) fornece o número de períodos do fluxo de caixa, nos quais o somatório dos benefícios se iguala ao somatório dos custos. O período correspondente à última parcela da soma será o PRI (CLEMENTE, 2008).

O método do benefício-custo tem o objetivo de verificar a viabilidade da alternativa, sendo empregado para situações com prazo de duração muito grande.

O índice benefício/custo (IBC) indica quanto se ganha por unidade de capital investido, ou seja, é a razão entre o valor presente do fluxo esperado de benefícios de um projeto e o valor presente do fluxo esperado dos investimentos para realizá-lo (CLEMENTE, 2008).

No caso da estimativa inicial da viabilidade econômica de processos industriais, a literatura indica a metodologia da avaliação da taxa interna de retorno, já que neste caso não é necessário conhecer com precisão o valor da TMA. Por isso, esta metodologia foi adotada neste trabalho, sendo mais detalhada posteriormente (ROSS, 1995) (GROOT, KRAAYENBRINK e LANS, 1993) (CASTILHO, POLATO, *et al.*, 2000).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Os polímeros e solventes utilizados na síntese de membranas poliméricas para microfiltração foram selecionados com base na experiência prévia do Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) da COPPE/UFRJ.

Todos os polímeros permaneceram na estufa a 60°C por no mínimo 24 horas para secagem do material. Para o preparo da solução polimérica, foram utilizados os seguintes polímeros:

- Poli(etersulfona) (PES), fornecido pela Basf;
- Poli(vinil pirrolidona) (PVP) com massa molar média de 360.000 g/mol, fornecida pela Sigma Aldrich, com nome comercial de PVP K90.

Poli(etersulfona) é um polímero hidrofóbico, sendo escolhido como polímero base para a síntese das membranas devido a suas excelentes propriedades como resistência térmica, química e mecânica (CABRAL, 1994).

O poli(vinil pirrolidona) foi empregado como aditivo hidrofílico amplamente miscível em solventes orgânicos, sendo parte deste removido da matriz polimérica nas etapas de tratamento posteriores à precipitação (CARVALHO, 2001).

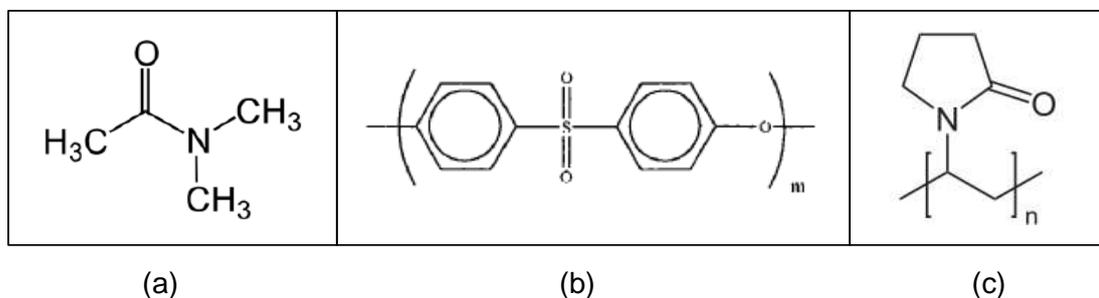
Todos os solventes foram utilizados sem qualquer tipo de tratamento prévio. Para a síntese das membranas de microfiltração foi usado o seguinte solvente:

- N,N-dimetil acetamida P.A. (DMAc), fornecido pela Vetec.

Também foi utilizada água microfiltrada nos ensaios de velocidade inicial de precipitação, no banho de precipitação durante o preparo das membranas e para a secagem das mesmas.

Para a síntese de AgNps, o sal de prata precursor foi o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), fornecido pela Sigma Aldrich, em meio aquoso, e o polímero PVP-K90 funcionou simultaneamente, como agente redutor e estabilizante.

Na Figura 3.1 encontram-se as estruturas químicas das substâncias usadas neste trabalho.



**Figura 3.1. Estrutura química das substâncias utilizadas neste trabalho: (a) DMAc; (b) PES; (c) PVP.**

Para os ensaios microbiológicos foram utilizados:

- Cepa da bactéria *Pseudomonas fluorescens* (ATCC 13525, *American Type Culture Collection*), cedida pelo Laboratório de Biotecnologia Microbiana do Instituto de Química da UFRJ;
- O meio de cultivo foi composto de extrato de carne (EC) e triptona de carne (TC), ambos fornecidos pela Vetec, cedido pelo Laboratório de Processos Biotecnológicos da COPPE;
- Ágar nutritivo, um hidrocoloide extraído de diversas espécies de algas marinhas, proveniente da Micromed, cedido pelo Laboratório de Processos Biotecnológicos da COPPE;
- Kit Colilert, contendo cartela e substrato, cedido pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química da UFRJ.

## **3.2. Metodologia Experimental**

### **3.2.1. Preparo das soluções poliméricas**

Inicialmente, PES foi adicionado a um frasco Schott e dissolvido em DMAc com o auxílio de um agitador mecânico. Após a completa solubilização, adicionou-se o aditivo PVP, sob agitação mecânica. Posteriormente, a solução foi colocada em repouso por aproximadamente 1 hora, para eliminação das bolhas.

### **3.2.2. Preparo das membranas de PES/PVP/DMAc**

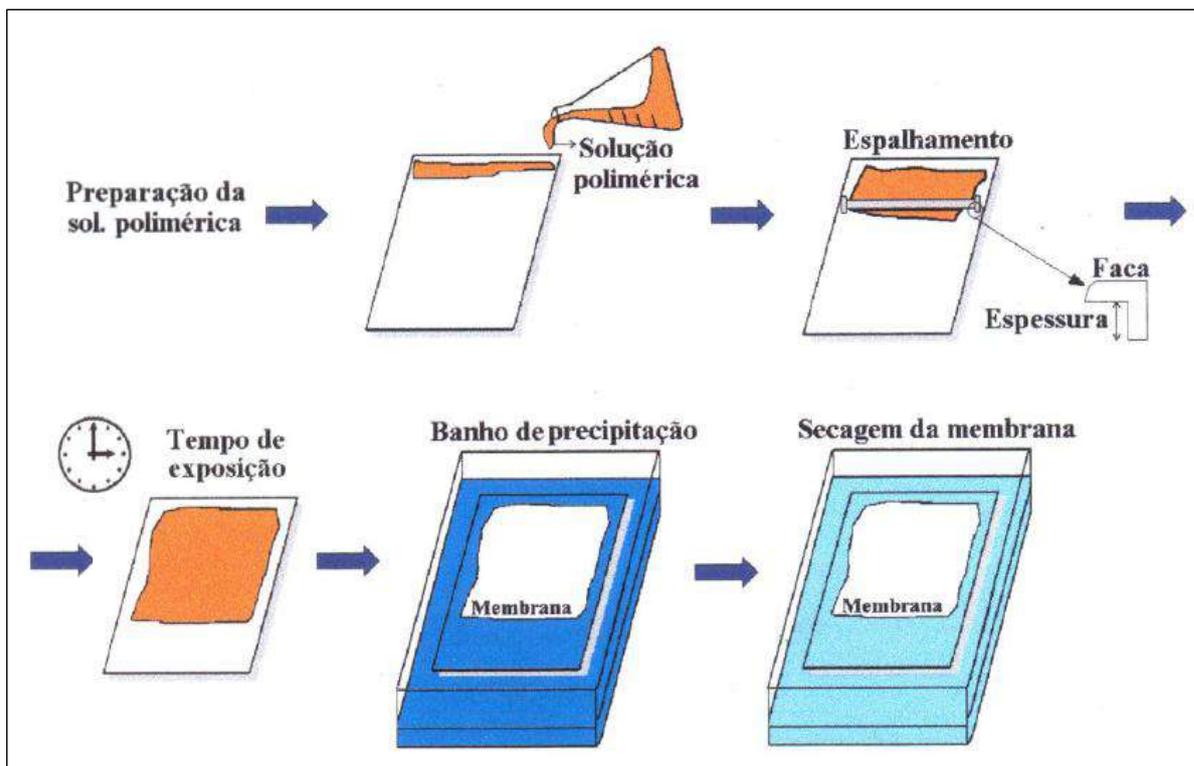
As membranas planas foram preparadas a partir do espalhamento das soluções poliméricas em placas de vidro de 21 x 25 cm com o auxílio de uma faca de espalhamento de aço inox na espessura de 0,2 mm, utilizando a técnica de imersão-precipitação.

Após esta etapa, o filme polimérico foi exposto à atmosfera ambiente, com umidade relativa em torno de 70% a 25°C por diferentes tempos (15 segundos ou 100 segundos) e, em seguida, imerso no banho de precipitação até a formação da membrana.

O banho de precipitação é composto de um não-solvente para o polímero e um solvente. Neste caso, utilizou-se misturas de DMAc/água nas proporções em volume: 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20.

Posteriormente, realizou-se a secagem da membrana.

Estas etapas estão representadas na Figura 3.2



**Figura 3.2. Representação das etapas envolvidas no preparo das membranas planas.**

Para a secagem da membrana, esta foi colocada em um novo banho de água microfiltrada à temperatura ambiente, que era renovado 3 vezes com intervalos de 1 hora. Ao término, as membranas foram expostas à temperatura ambiente para secagem e posterior caracterização.

As membranas de microfiltração foram preparadas utilizando condições descritas em trabalhos anteriores do Laboratório de Processos de Separação com Membranas (CABRAL, 1994).

Estas condições foram selecionadas para obter membranas com morfologias e porosidade distintas, o que permitiu selecionar a melhor condição para a impregnação das nanopartículas de prata.

As condições de síntese das membranas estão indicadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1. Condições de síntese das membranas de PES/PVP/DMAc.**

Membrana	%(m/m) PES	%(m/m) PVP	Banho de precipitação – DMAc/água	Tempo de exposição
M 1	11	11	50/50	15 s
M 2	11	11	60/40	15 s
M 3	11	11	70/30	15 s
M 4	11	11	80/20	15 s
M 5	15	7,5	80/20	100 s
M 6	15	7,5	80/20	15 s
M 7	9	9	50/50	15 s
M 8	9	9	60/40	15 s

### 3.2.3. Preparo das nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata foram sintetizadas pelo método da redução química de sais metálicos precursores, utilizando como base trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório PAM (FERREIRA, POLLO, *et.al.*, 2012).

Inicialmente, 2%(m/m) de PVP foi adicionado em água e agitado magneticamente até a completa solubilização. Após, adicionou-se 0,5%(m/m) do sal de prata precursor ( $\text{AgNO}_3$ ), mantendo a agitação magnética até a dissolução do sal (PHONG, THANH, *et al.*, 2009).

Para que haja síntese das AgNps é necessário que ocorram as etapas de separação de cargas do sal de prata para posterior nucleação e crescimento das AgNps. Em vista disso, esta solução foi agitada por sonicador ultrassônico por 15 minutos, já que este promove maior interação entre as fases através do colapso das bolhas de cavitação, e aumento da homogeneização em menor tempo quando comparado à agitação mecânica e magnética.

A síntese das AgNps é avaliada através de espectrofotometria no UV-Vis.

### 3.2.4. Preparo das membranas de PES/PVP/DMAc/AgNps

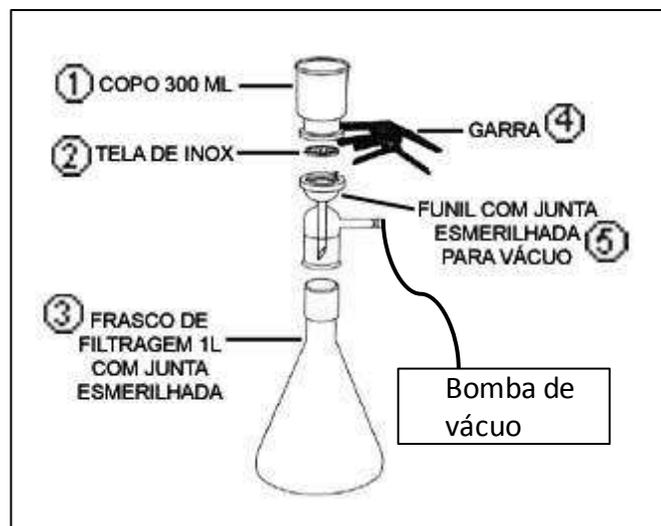
As membranas contendo AgNps foram preparadas a partir da filtração de 2,0mL da solução contendo as nanopartículas nas membranas de PES/PVP/DMAc preparadas anteriormente.

Esta filtração foi realizada em um sistema Millipore com bomba de vácuo para que as AgNps fossem fixadas ao longo da seção transversal da membrana. (Figura 3.3)

As membranas descritas na Tabela 3.1 foram selecionadas para estas filtrações, conforme especificado na Tabela 3.2:

**Tabela 3.2. Condições de síntese das membranas de PES/PVP/DMAc/AgNps.**

Membrana	%(m/m) PES	%(m/m) PVP	%(m/m) AgNO <sub>3</sub>
M 1-AgNps	11	11	0,5
M 3-AgNps	11	11	0,5
M 5-AgNps	15	7,5	0,5
M 8-AgNps	9	9	0,5



**Figura 3.3. Imagem do sistema de filtração Millipore.**

### **3.2.5. Caracterizações das membranas de microfiltração**

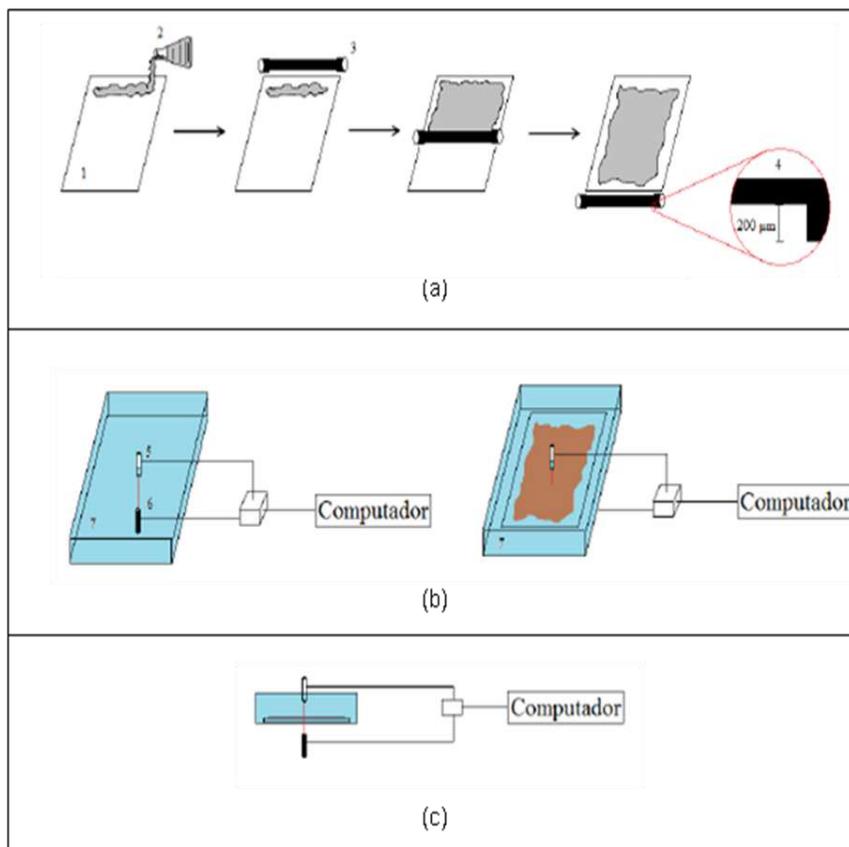
#### **3.2.5.1. Velocidade de precipitação**

Os ensaios de velocidade de precipitação foram realizados com as condições descritas na Tabela 3.1.

Após o espalhamento da solução polimérica em placa de vidro conforme foi detalhado na Seção 3.2.2, a membrana foi imersa em um recipiente de vidro pirex contendo o banho de precipitação em questão.

Entre a placa de vidro imersa e a superfície do banho, há uma fonte de luz infravermelha e, logo abaixo do pirex, há um receptor de infravermelho alinhado com a fonte. Ao imergir a placa de vidro com a solução polimérica espalhada, à medida que a solução precipita, o receptor recebe menos sinal da fonte de infravermelho. Esse receptor é responsável por captar o sinal luminoso e convertê-lo em sinais expressos em milivoltagem (mV) (CUNHA, 2013).

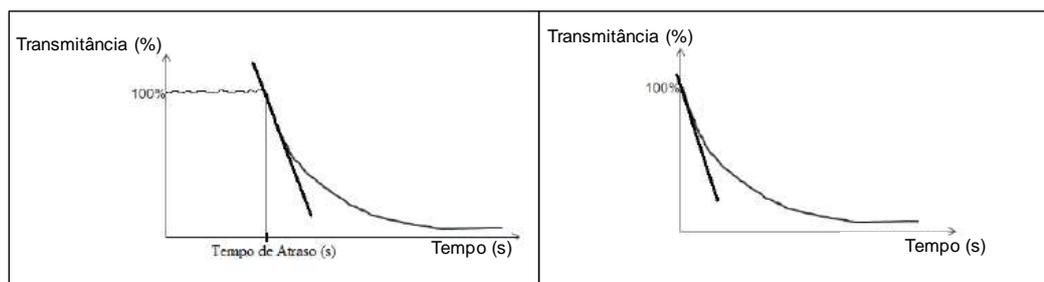
Esta situação encontra-se representada na Figura 3.4.



**Figura 3.4. Metodologia do ensaio de velocidade de precipitação: (a) espalhamento da solução polimérica; (b) equipamento de medição; (c) visão frontal da situação (Adpatado de CUNHA, 2013).**

O sinal obtido em mV foi normalizado pelo maior valor dentre os sinais gerados durante a precipitação. Quando o filme polimérico é imerso no banho de precipitação, obtêm-se o momento em que a membrana se encontra mais translúcida, e por isso é considerado o maior valor. Os sinais recebidos posteriormente serão normalizados por este valor e multiplicados por 100, de maneira que se obtenha como resultado tratado a porcentagem de sinal recebido em um determinado instante em relação ao início (CUNHA, 2013).

Os dois resultados típicos deste ensaio estão representados na Figura 3.5.



**Figura 3.5. Velocidade inicial de precipitação: (a) precipitação com atraso; (b) precipitação instantânea.**

### **3.2.5.2. Microscopia eletrônica de varredura e Espectrometria de energia dispersiva de raios-X**

A análise morfológica das membranas planas, visando avaliar a influência da condição de síntese, foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), FEI Company Quanta 200 com detector de elétrons secundários (ETD) e corrente na faixa de 90 - 100  $\mu$ A, sob alto vácuo.

As amostras destinadas à análise de superfície foram coladas em suportes metálicos, e as destinadas à análise da seção transversal foram congeladas utilizando nitrogênio líquido e fraturadas para preservar as características estruturais e evitar deformações.

Após fixar as amostras nos suportes, é necessário recobri-las com uma fina camada de ouro, através do processo denominado *sputtering*, em um metalizador Jeol, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device. Esta camada tem a função de garantir boa produção de elétrons secundários, que serão usados na formação da imagem.

As análises de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram realizadas através do INCA, Penta FETx3 (Oxford Instruments), acoplado ao MEV, utilizando o mesmo procedimento de preparo das amostras anteriores, porém, usando as membranas M 1-AgNps, M 3-AgNps, M 5-AgNps e M 8-AgNps.

### 3.2.5.3. Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica pode ser obtida submetendo a membrana a diferentes gradientes de pressão e medindo-se o fluxo de água correspondente.

O fluxo permeado é obtido pela Equação 3.1.

$$Jp = \frac{V}{t \cdot A}, \quad (3.1)$$

onde:

Jp: fluxo permeado em L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>

V: volume em L

t: tempo em h

A: área de permeação em m<sup>2</sup>

Os valores obtidos para o fluxo permeado foram representados graficamente em função da diferença de pressão utilizada e o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais descreve a permeabilidade hidráulica da membrana expressa em L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>.

### 3.2.5.4. Espectrofotometria no UV-visível

O teste foi realizado no Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) da COPPE/UFRJ.

Para verificar a presença de AgNps nas soluções, realizou-se a análise de varredura em Espectrofotômetro UV-Vis Analyst-1803 entre 200 e 600nm.

### 3.2.5.5. Teste do halo de inibição

A realização deste teste foi feita no Laboratório de Processos Biotecnológicos da COPPE/UFRJ.

Antes de cada teste, a bactéria foi cultivada em solução nutriente composta de 3 g.L<sup>-1</sup> de extrato de carne e 5 g.L<sup>-1</sup> de triptona de carne, esterilizada por calor úmido em autoclave a pressão de 1,4 atm durante 20 minutos.

Cada cultivo foi pré-inoculado em 100 mL de solução nutriente estéril, ou seja, um inóculo de 1% (v/v), crescendo em agitador rotatório a 180 rpm, na temperatura de 30°C.

Após 14 horas, transferiu-se um inóculo de 10% (v/v) da solução contendo células em um volume de 100 mL para uma nova solução nutriente estéril, mantido em agitador rotatório a 180 rpm e 30°C *overnight*. A determinação do tempo de crescimento da bactéria foi baseada na curva de crescimento desta no trabalho de (GUIMARÃES, 2013).

Uma alíquota do inóculo foi analisada em espectrofotômetro modelo Helios α, marca ThermoSpectronic em comprimento de onda igual a 610 nm. É necessário que a densidade óptica seja de 0,3 para que a concentração de células seja em torno de 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> UFC.mL<sup>-1</sup> (PEREDA, PONCE, *et al.*, 2011).

Para os testes, as membranas M 1, M 1-AgNps, M 5-AgNps e M 8-AgNps foram cortadas em formato circular com 2,0 cm de diâmetro e cada amostra foi feita em duplicata.

Em placas de petri estéreis contendo o meio de cultivo solidificado com 10 g.L<sup>-1</sup> de ágar, espalhou-se com auxílio da alça de Drigalsky, 50μL do inóculo da bactéria *Pseudomonas fluorescens* com aproximadamente 2,4 x 10<sup>7</sup> UFC.mL<sup>-1</sup>, em câmaras de fluxo laminar esterilizadas com radiação ultravioleta por 15 minutos (GUIMARÃES, 2013).

Posteriormente, cada membrana foi depositada no centro da placa, de forma invertida, para evitar contaminação externa, e mantida em estufa por 1 hora a 25°C (PEREDA, PONCE, *et al.*, 2011).

Para realizar a medida da zona de inibição do crescimento microbiano, as amostras foram incubadas a 30°C durante 24 e 96 horas e fotografadas para comparação do halo formado. A formação do halo é calculada pela Equação 3.2..

$$\% \text{ formação do halo} = \left[ 1 - \left( \frac{\text{diâmetro da membrana}}{\text{diâmetro total}} \right) \right] \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.5.6. Permeação em sistema de microfiltração

Para a permeação, utilizou-se um sistema de permeação de bancada, como pode ser observado na Figura 3.6.



**Figura 3.6. Sistema de microfiltração.**

Inicialmente, esterilizou-se a célula de microfiltração com solução de álcool 70% e lavagem com água deionizada para garantir que a posterior contagem de bactérias seja proveniente apenas do efluente permeado. Por este motivo, a filtração foi realizada em frascos de 100 mL autoclavados.

Como o objetivo principal é a comprovação do efeito biocida das membranas com AgNps em comparação às isentas de nanopartículas, após a microfiltração, os frascos contendo o efluente permeado pelas membranas seguiram para a análise de contagem de coliformes totais.

### 3.2.5.7. Contagem de bactérias pelo método de Colilert

Estes testes foram realizados no Laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química da UFRJ.

Para a contagem de coliformes totais e coliformes fecais no permeado de cada membrana utilizou-se a metodologia Colilert, na qual este substrato é dissolvido em 100 mL da amostra e adicionado em uma cartela de leitura específica deste método, contendo 49 poços grandes e 48 poços pequenos.

A cartela foi selada e mantida em estufa a 30°C por 18 horas.

À medida que os coliformes se reproduzem no Colilert, eles utilizam a enzima  $\beta$ -galactosidase para metabolizar o indicador de nutriente orto-nitrofenol- $\beta$ -galactopiranosídeo (ONPG), alterando sua cor de incolor para amarelo.

A bactéria do gênero *Escherichia coli* utiliza a enzima  $\beta$ -glucuronidase para metabolizar o indicador 4-metil-umbeliferil- $\beta$ -d-glucurônico (MUG) e gerar fluorescência.

Como a maioria dos micro-organismos não coliformes não utilizam estas enzimas no seu metabolismo, estes não se reproduzem e não interferem no resultado final.

Após as 18 horas, a cartela foi analisada através da contagem de poços que estão amarelos e fluorescentes, e com o auxílio de uma tabela de número mais provável (NMP), obtêm-se a contagem de coliformes da amostra.

O desempenho das membranas no tratamento de efluentes contendo coliformes utilizando testes com bactérias foi quantificado através do valor de redução de log (LRV), definido na Equação 3.3.

$$LRV = \log_{10} \left( \frac{C_f}{C_p} \right), \quad (3.3)$$

Onde:

$C_f$ : concentração de bactérias na amostra bruta

$C_p$ : concentração de bactérias no permeado

As aplicações farmacêuticas requerem LRV de 7 ou 8 e para tratamento de água municipal de 4 ou 5 (BAKER, 2004).

A partir do valor de redução de log, calculou-se a porcentagem de rejeição bacteriana no processo de microfiltração, segundo a Equação 3.4.

$$\%R = (1 - 10^{-L}) \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

L: valor de redução de log (LRV)

%R: porcentagem de rejeição

### 3.3. Metodologia para Análise Econômica Preliminar

A metodologia utilizada é uma estimativa que possui um grau de incerteza relacionado. Para que se pudesse obter informações mais exatas, seria necessário um maior detalhamento do processo, o que foge aos objetivos deste projeto.

A seguir serão descritos os procedimentos utilizados para a avaliação da taxa interna de retorno (TIR), metodologia utilizada para a estimativa da viabilidade econômica da produção e comercialização das membranas de microfiltração contendo nanopartículas de prata.

A análise econômica preliminar foi dividida em três etapas: cálculo do investimento total, cálculo dos custos totais de produção, cálculo dos lucros do projeto.

Na primeira etapa, calculou-se o investimento total ( $I_t$ ).

Segundo o critério adotado pelo *Stanford Research Institute*, o investimento total subdivide-se em fixo ( $I_f$ ), de giro ( $I_g$ ) e de partida ( $I_p$ ).

O investimento de giro compreende o montante de capital necessário para operar a planta, compreendendo o caixa mínimo, o estoque de matérias-primas e outros insumos, estoques de peças de reposição e financiamento das vendas. Este investimento pode ser estimado em cerca de 15% do investimento total.

O investimento de partida é o montante de capital necessário para iniciar a operação, e estimado em 10% do investimento fixo (SHEPHERD, 2000; CASTILHO, 2000).

Em relação ao investimento fixo, este é dividido em direto ( $I_d$ ) e indireto ( $I_i$ ). O investimento direto se subdivide em *inside battery limits* (ISBL) e *outside battery limits* (OSBL).

O ISBL inclui os equipamentos, válvulas, tubulações e instrumentação que participam diretamente do processo. O cálculo do ISBL foi realizado levando-se em consideração o somatório dos valores de custo de aquisição de todos os equipamentos relacionados diretamente ao projeto e multiplicado pelo Fator de Lang (fl) (GROOT, 1993).

Os principais equipamentos desse projeto considerados no ISBL incluem estufa, agitador mecânico, máquina de espalhamento, bombas, agitador ultrassônico, esteira para secagem da membrana, recipiente para banhos e tanques de preparo de soluções, e os preços foram obtidos através de consulta a diversos fornecedores.

O Fator de Lang considera a aquisição de outros itens auxiliares aos equipamentos, porém indispensáveis para a operação. Geralmente, para a indústria química utiliza-se o valor de 4,5, porém, como na produção de membranas de microfiltração com nanopartículas de prata não há necessidade de muitos itens auxiliares comuns em plantas químicas, adotou-se o valor de 2,5 para o fl (GROOT, 1993).

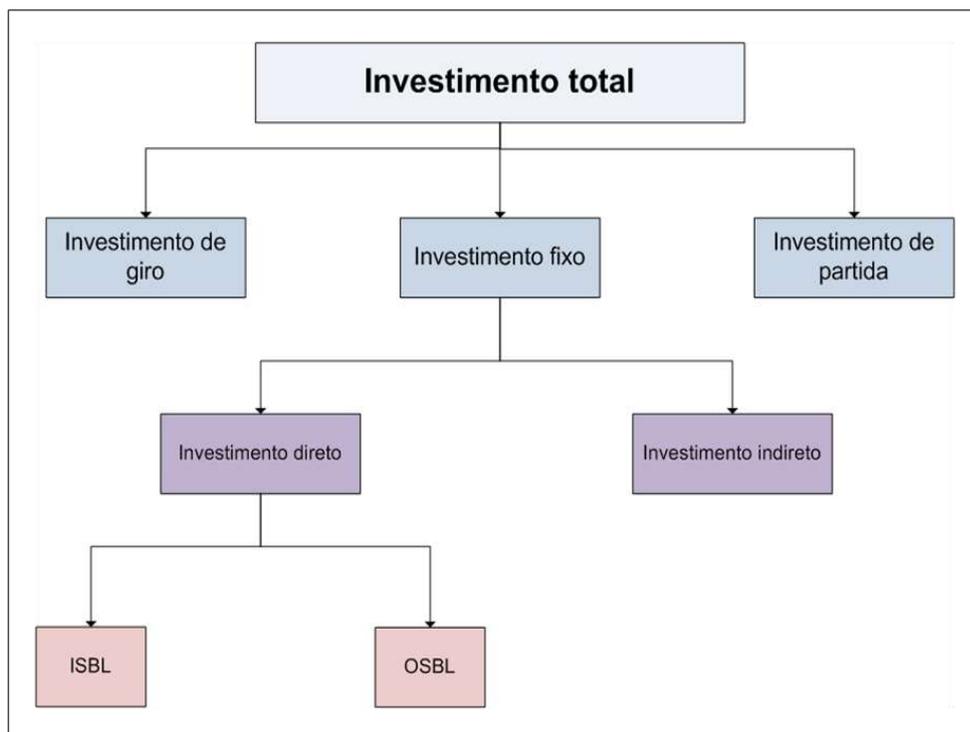
O OSBL constitui os investimentos nas unidades auxiliares necessárias para o projeto, como por exemplo os sistemas de microfiltração e o de ozonização e pode ser considerado como 45% dos custos com ISBL.

O investimento indireto representa o montante gasto em atividades não diretamente relacionadas com a matéria-prima e a mão-de-obra das instalações gerais. Neste investimento, incluem-se despesas com engenharia e supervisão, assim como serviços diversos, sendo estimado em 25% do investimento direto.

O investimento de giro compreende o montante de capital necessário para operar a planta, podendo ser estimado em 15% do investimento total. O investimento de partida é o montante de capital necessário para iniciar a operação, correspondendo a 8% do investimento fixo (SHEPHERD, 2000; CASTILHO, 2000).

A Figura 3.7 resume estas classificações e a Tabela 3.3 relaciona as definições para o cálculo do investimento total, de acordo com o detalhado anteriormente.

As etapas de cálculo foram realizadas no programa *Microsoft Office Excel*.



**Figura 3.7. Diagrama de classificação dos investimentos.**

**Tabela 3.3. Definições para o cálculo do investimento total.**

Componente	Cálculo
Investimento total ( $I_t$ )	$I_r + I_g + I_p$
Investimento fixo ( $I_f$ )	$I_d + I_i$
Investimento direto ( $I_d$ )	ISBL + OSBL
Compra de equipamentos	$\sum_{equip}$
ISBL	$f_l * \sum_{equip}$
OSBL	0,45 ISBL
Investimento indireto ( $I_i$ )	0,25 $I_d$
Investimento de giro ( $I_g$ )	0,15 $I_t$
Investimento de partida ( $I_p$ )	0,10 $I_f$

Na segunda etapa, calculou-se o custo total de produção.

Os custos diretos compõem-se dos custos com matérias-primas, utilidades (água e eletricidade), manutenção, mão-de-obra, suprimento e custos de administração. Os custos de administração representam 20% dos custos com mão-de-obra, os custos de suprimentos equivalem à 0,6% do investimento fixo e os custos de manutenção foram estimados em 4% dos investimentos com ISBL. Os custos fixos equivalem a 3% do investimento fixo (DI LUCCIO, 2000).

Em relação ao custo de matérias-primas e ao custo de utilidades, calculou-se o preço do item por ano, através do valor unitário e do seu consumo anual. Além disso, para cada ano foi considerado um aumento de 5% relativo ao Índice Geral de Preços do Mercado (IGP-M).

Para quantificar o custo de matérias-primas utilizou-se o preço obtido por diversos fornecedores e no caso das utilidades, a consulta foi feita à Câmara de Comercialização da Energia Elétrica e tabelas de tarifas presentes na literatura.

Os custos de manutenção, de suprimento, e de administração são expressos na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4. Definições para o cálculo de custo total.**

Componente	Cálculo
Custo total ( $C_t$ )	$C_d + C_f$
Custos diretos ( $C_d$ )	$C_{mp} + C_{util} + C_{sup} + C_{manut} + C_{mo} + C_{adm}$
Custos de matérias-primas ( $C_{mp}$ )	Preço do item por ano
Custos de utilidades ( $C_{util}$ )	Preço do item por ano
Custos de suprimento ( $C_{sup}$ )	$0,006 I_f$
Custos de manutenção ( $C_{manut}$ )	$0,04 ISBL$
Custo de mão-de-obra ( $C_{mo}$ )	Piso salarial
Custos de administração ( $C_{adm}$ )	$0,20 C_{mo}$
Custos fixos ( $C_f$ )	$0,03 I_f$

A terceira etapa consistiu no cálculo dos lucros do processo.

A análise de rentabilidade iniciou-se com o cálculo do lucro bruto (LB) do processo. Este representa a diferença entre a receita total (R) e os custos totais (Ct).

A receita total resultante da operação da planta foi estimada pela venda da membrana. O preço de venda da membrana foi estabelecido, levando-se em consideração o custo de sua produção e o valor de mercado.

Deste valor, deduziu-se o valor da depreciação (DP) para se obter o lucro líquido antes do imposto de renda (LLAIR).

A forma mais utilizada para as estimativas de depreciação é a depreciação linear, em que considera-se a taxa de depreciação sendo igual a  $1/n$ , onde  $n$  é o número de anos previstos como vida útil do processo, no caso, 5 anos (TIMMERHAUS, 1989).

O lucro líquido depois do imposto de renda (LLDIR) representa o efetivo resultado anual da planta, sendo necessário incidir a alíquota anual de imposto de renda sobre o LLAIR.

O imposto de renda foi calculado através da taxa anual de imposto de renda, considerada 25% do lucro bruto e da depreciação fiscal (DF), que equivale a 25% do investimento direto (DI LUCCIO, 2000).

Para obter o lucro líquido descontado sobre o investimento (LL) foi necessário subtrair o retorno do investimento do valor de LLDIR. Para isso, o retorno do investimento foi calculado utilizando a taxa de juros ( $i$ ) para retorno do investimento total.

Para as indústrias de processos químicos, usualmente, utiliza-se valores entre 0,08 e 0,18 para os valores da taxa de retorno. Neste trabalho, para utilizar uma visão mais conservadora, adotou-se a taxa de 0,25 (RUDD, 1968).

Além disso, deve-se definir uma parcela referente ao risco comercial que a empresa investidora entende que o projeto oferece, denominada compensação pelo risco (CR).

A compensação pelo risco foi estimada aplicando uma taxa de risco ( $h$ ) ao investimento total. Esta taxa pode ser considerada no valor de 0,15 RUDD (1968).

O retorno sobre o investimento com risco (RIR) foi calculado aplicando, ao investimento total, a taxa de retorno com risco ( $im$ ), equivalente ao somatório da taxa de retorno com a taxa de risco.

Por fim, após estas etapas, foi possível calcular o lucro do empreendimento (LE) através da Equação 3.5.

$$LE = LB - (D + IR + RI + CR) \quad (3.5)$$

Onde:

LE: Lucro do empreendimento

LB: Lucro bruto

D: Depreciação

IR: Imposto de renda

RI: Retorno sobre o investimento

CR: Compensação pelo risco

Estas etapas de cálculo estão resumidas na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5. Definições para o cálculo dos lucros do processo.**

Componente	Cálculo
Lucro bruto (LB)	$R - C_t$
Lucro líquido antes do imposto de renda (LLAIR)	$LB - DP$
Depreciação (DP)	$(1/n) \cdot I_d$
Lucro líquido depois do imposto de renda (LLDIR)	$LLAIR - IR$
Imposto de renda (IR)	$t(LB - DF)$
Taxa anual de imposto de renda (t)	25%
Depreciação fiscal (DF)	$0,25 \cdot I_d$

Componente	Cálculo
Lucro líquido descontado o retorno sobre o investimento (LL)	LLDI-RI
Retorno sobre o investimento (RI)	$i \cdot I_t$
Taxa de retorno (i)	0,25
Compensação pelo risco (CR)	$h \cdot I_t$
Taxa de risco (h)	0,15
Retorno sobre o investimento com risco (RIR)	$im \cdot I_t$
Taxa de retorno com risco (im)	$i+h$
Lucro do empreendimento (LE)	$LB-(D+IR+RI+CR)$

A metodologia do cálculo da taxa interna de retorno (TIR) utiliza a estimativa do fluxo de caixa do projeto ao longo dos anos. Por definição, a TIR é a taxa de desconto para a qual o somatório do valor presente das entradas de caixa se iguala ao investimento realizado, ou seja, quando o VPL for nulo. O valor da TIR depende apenas do fluxo de caixa do projeto.

O VPL representa os fluxos de caixa ou o lucro do empreendimento calculados a valor presente por uma taxa esperada de retorno, ou seja, é a diferença entre o somatório do valor presente das entradas de caixa a cada período, descontadas a uma taxa de juros  $i$  e o investimento total.

Matematicamente, o VPL pode ser definido através da Equação 3.6 (ROSS, 1995).

$$VPL = \sum_{m=1}^n \frac{LLDIR}{(1+i)^m} - I_{total} \quad (3.6)$$

Outro parâmetro importante para a análise de viabilidade do projeto é a TMA esperada pelos investidores.

Geralmente, para a indústria química esta taxa encontra-se entre 8 e 18%. No entanto, neste trabalho, considerou-se o valor de 17% para que seja um cenário mais conservador (RUDD e WATSON, 1968).

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Velocidade de Precipitação

Para relacionar a morfologia da membrana com o mecanismo de precipitação proposto por Reuvers, acompanhou-se o decaimento na transmissão de luz através da solução polimérica após a imersão em um banho de precipitação. O decaimento na transmissão de luz pode ser considerado uma medida indireta da velocidade de precipitação.

Para a solução polimérica de PES/PVP/DMAc (11/11/78), observou-se que há uma redução na velocidade de precipitação à medida que a concentração de DMAc no banho aumenta. A curva de precipitação com 70% e 80% de DMAc no banho apresentou uma mudança no comportamento da precipitação da solução, ocorrendo um tempo mensurável antes do início do decaimento na transmissão da luz, conforme evidenciado na Figura 4.1.

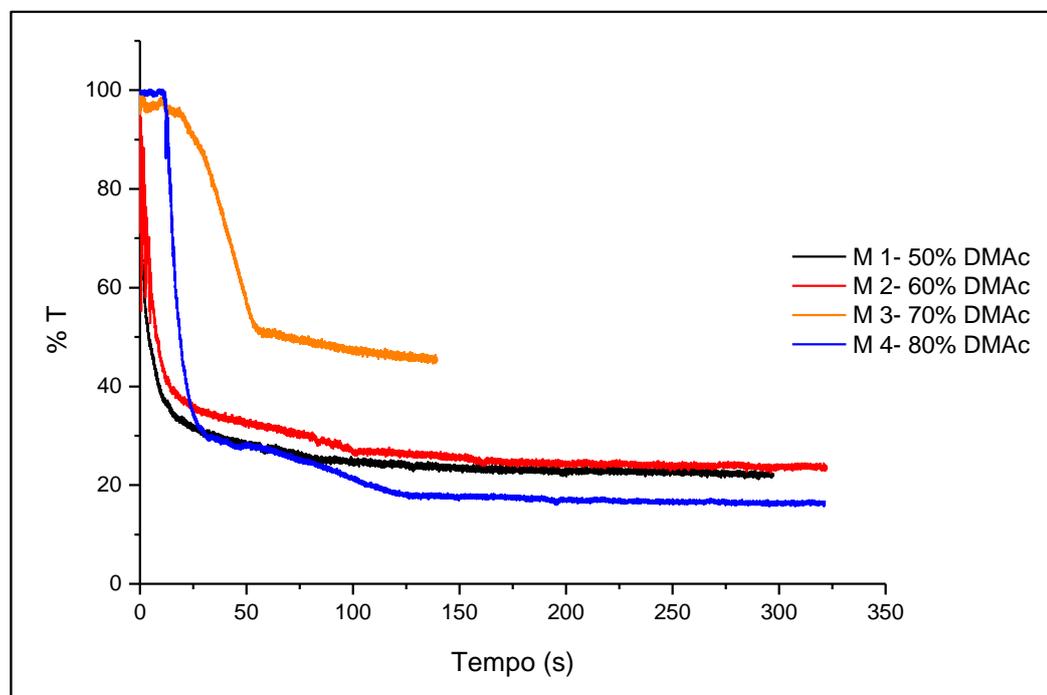
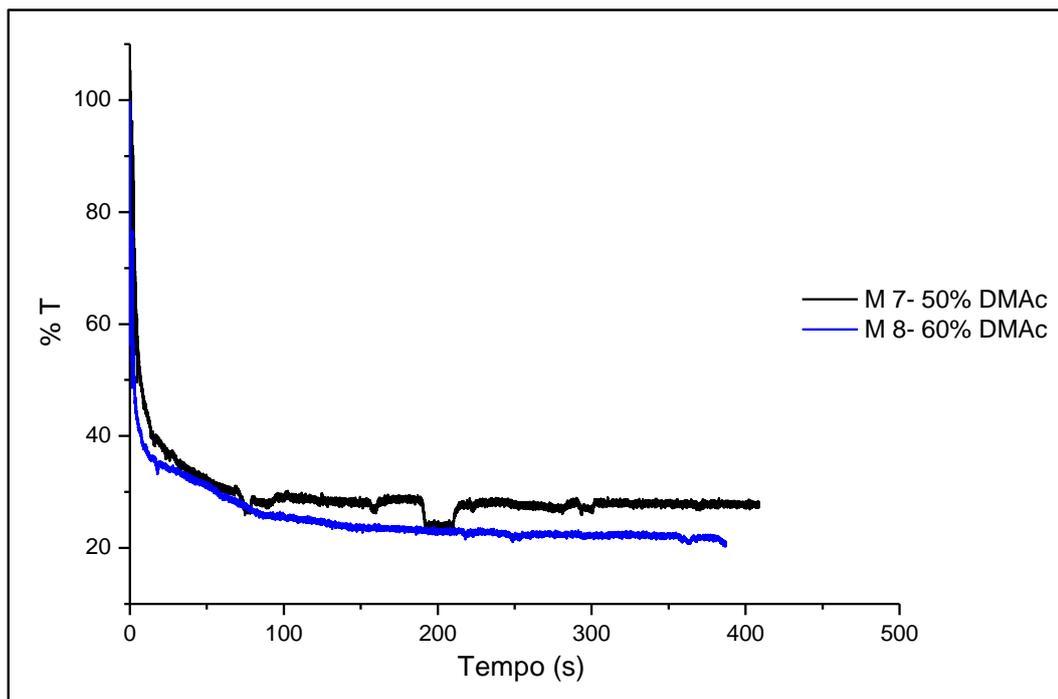
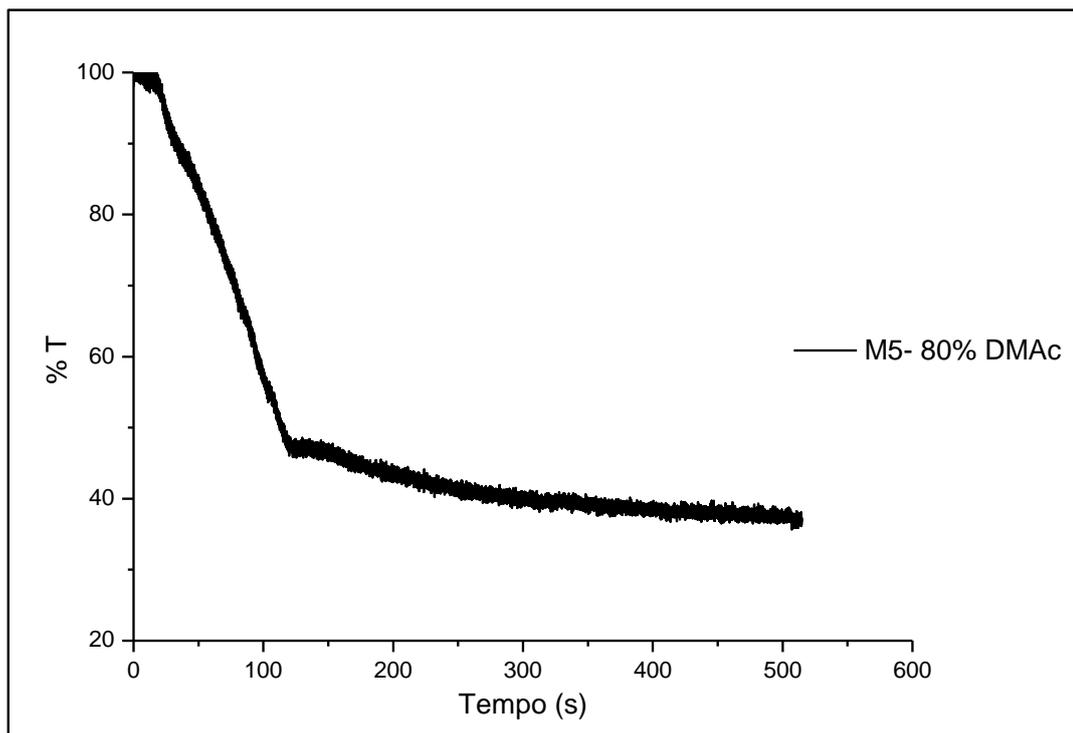


Figura 4.1. Velocidade de precipitação da solução PES/PVP/DMAc (11/11/78) com diferentes composições de banho de precipitação.

A precipitação pode ser considerada instantânea para a solução de PES/PVP/DMAc (9/9/82) imersa no banho com 50 e 60% de DMAc. Por outro lado, observou-se um atraso no início da precipitação para a solução de PES/PVP/DMAc igual a 15/7,5/77,5 imersa no banho com 80% de DMAc. Estes resultados são ilustrados nas Figura 4.2 e Figura 4.3, respectivamente.



**Figura 4.2. Velocidade de precipitação da solução PES/PVP/DMAc igual a 9/9/82 com diferentes composições de banho de precipitação.**



**Figura 4.3. Velocidade de precipitação da solução de PES/PVP/DMAc igual a 15/7,5/77,5 com banho de precipitação DMAc/água na proporção de 80/20.**

A redução na velocidade de precipitação com o aumento da concentração de DMAc no banho pode ser relacionada com a menor diferença no potencial químico deste componente entre a solução polimérica e o banho, o que reduz seu fluxo em direção ao banho. Este efeito retarda a precipitação do polímero, possibilitando uma difusão da água para camadas mais profundas da solução polimérica antes que ocorra a separação de fases (CABRAL, 1994).

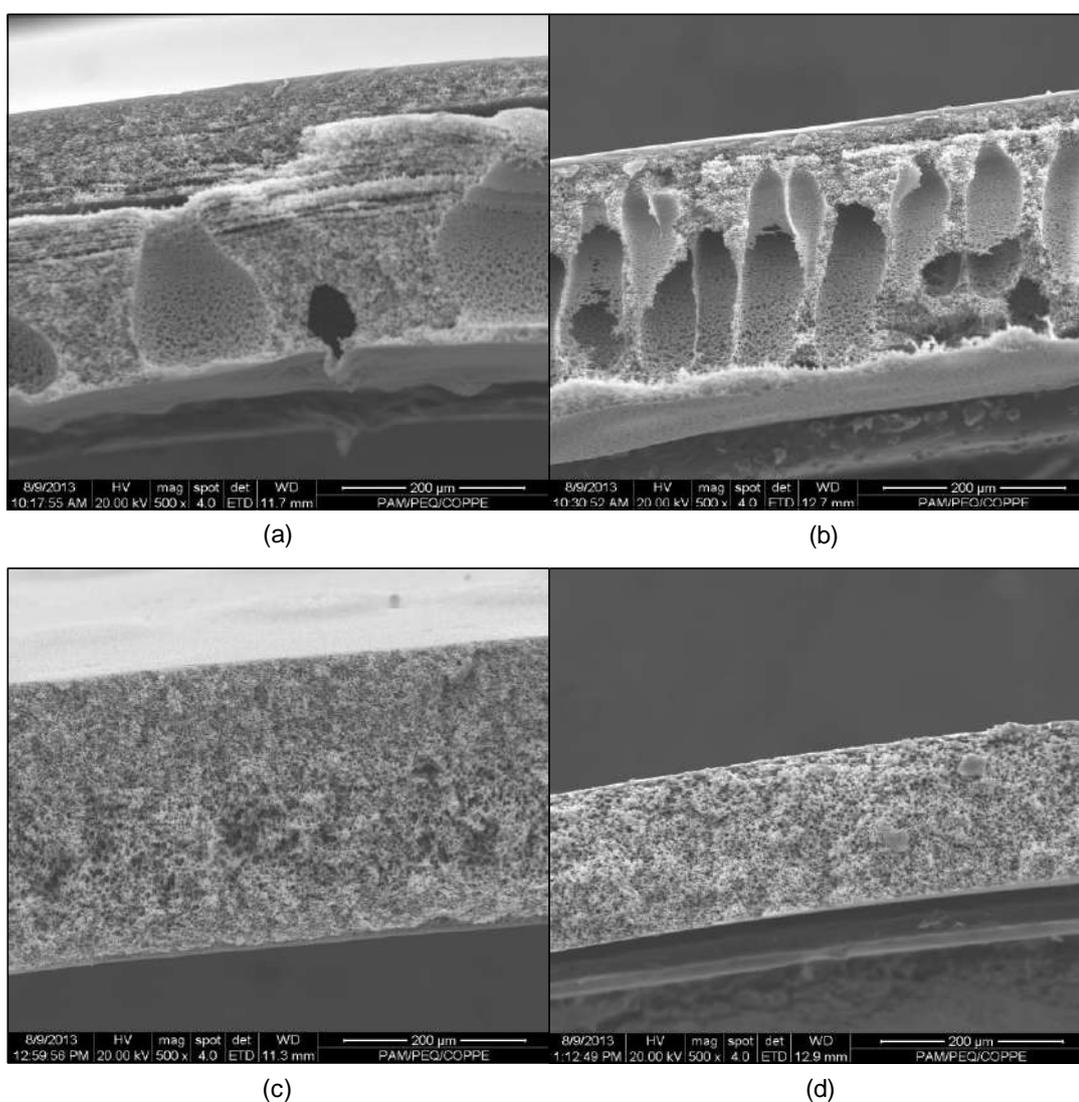
## **4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X**

As membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc (11/11/78) precipitadas em diferentes banhos, conforme detalhado na Tabela 3.1, apresentaram macroporos para os banhos contendo 50 e 60% de DMAc.

No entanto, as membranas sintetizadas em banhos de precipitação contendo 70 e 80% de solvente apresentam a seção transversal esponjosa, ou seja, com o aumento da

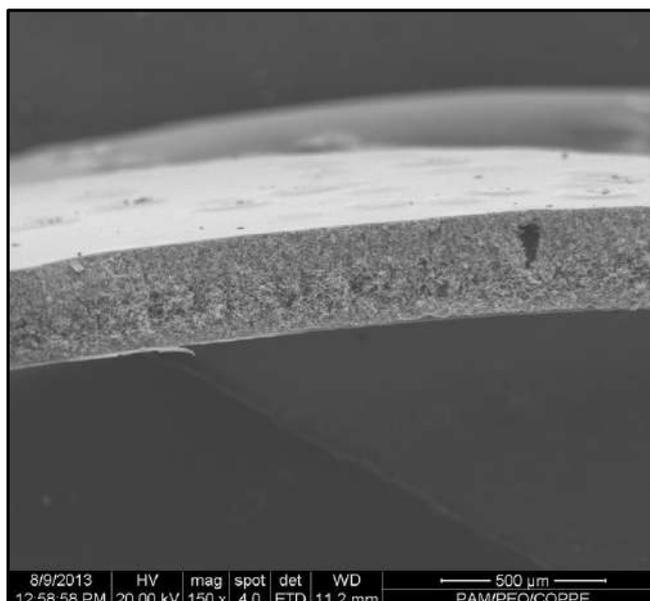
concentração de solvente no banho, a morfologia foi alterada para a presença de poros interconectados, conforme indicado na Figura 4.4.

A alteração observada para a morfologia das membranas é decorrente da redução na velocidade de precipitação, conforme observado no item anterior. A precipitação lenta da solução polimérica intensifica a transferência de massa entre esta e o banho, possibilitando uma difusão da água para camadas mais profundas da solução, o que favorece o processo de nucleação da fase pobre em polímero, em detrimento do crescimento de núcleos já formados. Este processo leva à supressão de macroporos e à formação de membranas com morfologia esponjosa (CABRAL, 1994).



**Figura 4.4. Fotomicrografias da seção transversal de membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 11/11/78 precipitadas em diferentes proporções de banho de precipitação: (a) M 1 – 50%DMAc; (b) M 2 – 60%DMAc; (c) M 3 – 70%DMAc; (d) M 4 – 80%DMAc.**

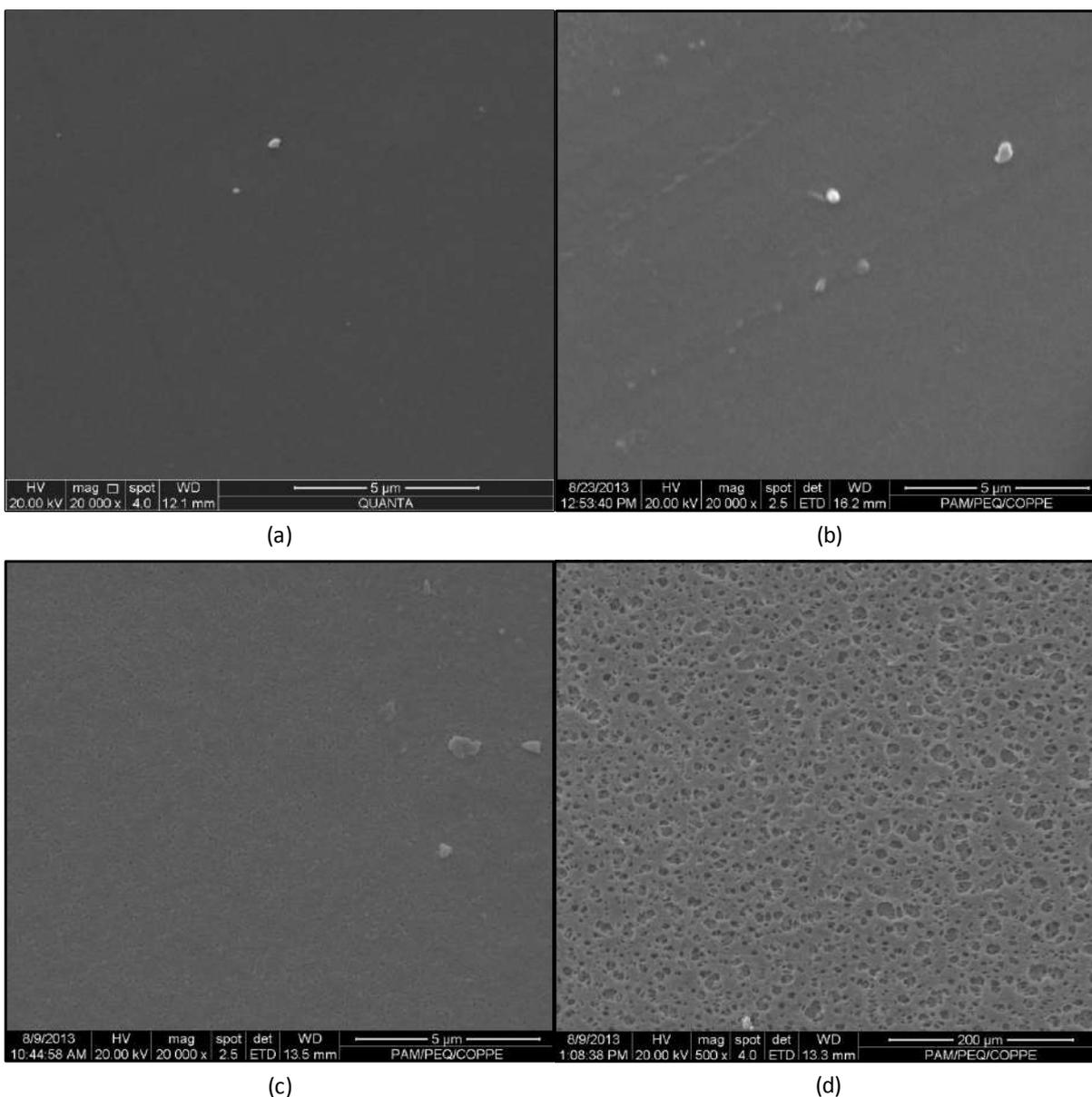
A análise da seção transversal da membrana M 3 (70% de DMAc no banho) com menor magnitude de ampliação, mostra a presença de macroporos, embora a predominância seja da estrutura esponjosa, como verificado na Figura 4.5. Esse fato indica que o aumento da concentração de solvente no banho de precipitação leva à supressão gradativa dos macroporos.



**Figura 4.5. Fotomicrografia de menor magnitude de ampliação da membrana M 3 - 70%DMA.**

Em relação à superfície destas membranas, não é possível observar a presença de poros na membrana M 1 (50%DMAc) até ampliação de 50.000 vezes. Porém, observa-se aumento do tamanho dos poros na superfície das membranas à medida que a concentração de solvente no banho de precipitação aumenta (CABRAL,1994).

Na Figura 4.6 evidencia-se a maior porosidade da membrana M 4 (80%DMAc), já que esta foi analisada com magnitude de 500 vezes, enquanto as demais foram ampliadas em 20.000X.

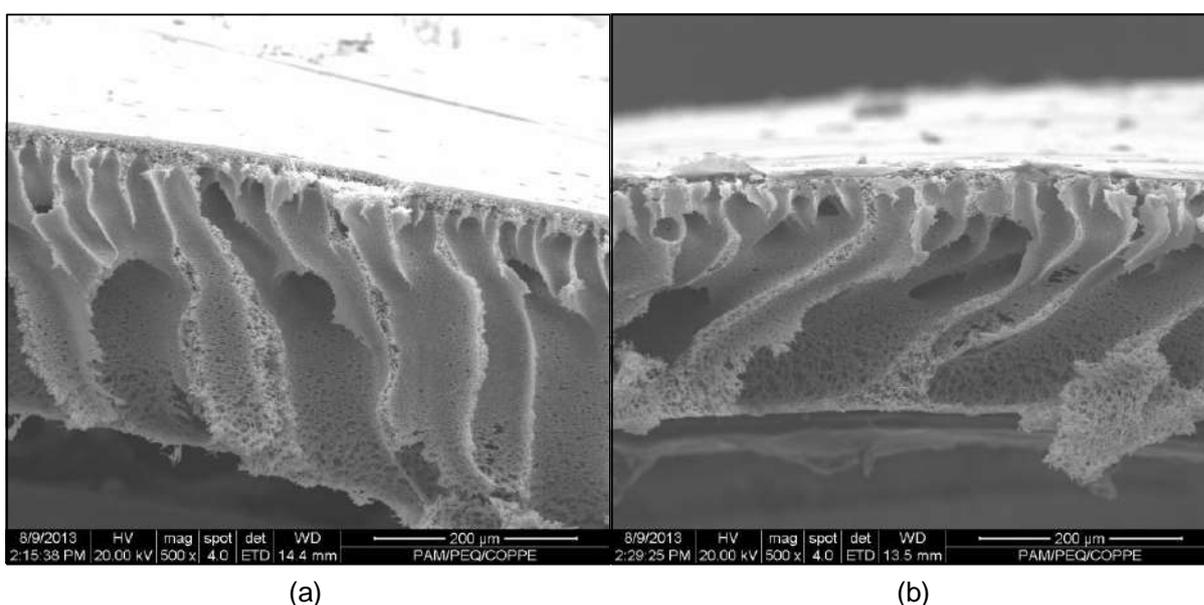


**Figura 4.6. Fotomicrografias da superfície das membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 11/11/78 com diferentes proporções de banho de precipitação: (a) M 1; (b) M 2; (c) M 3; (d) M 4.**

A análise da morfologia das membranas associada aos resultados de velocidade de precipitação permite a constatação da diminuição da formação de macroporos, conforme há aumento da concentração de solvente no banho de precipitação. Em geral, considera-se que a formação destes ocorre em situações de precipitação instantânea. Em contrapartida, há aumento no tamanho dos poros da superfície superior das membranas, pois esse fato é favorecido em condição de precipitação mais lenta.

No caso das membranas preparadas a partir de soluções poliméricas de PES/PVP/DMAc igual a 9/9/82, a seção transversal possui macroporos extensos em toda a espessura das membranas, conforme verificado na Figura 4.7.

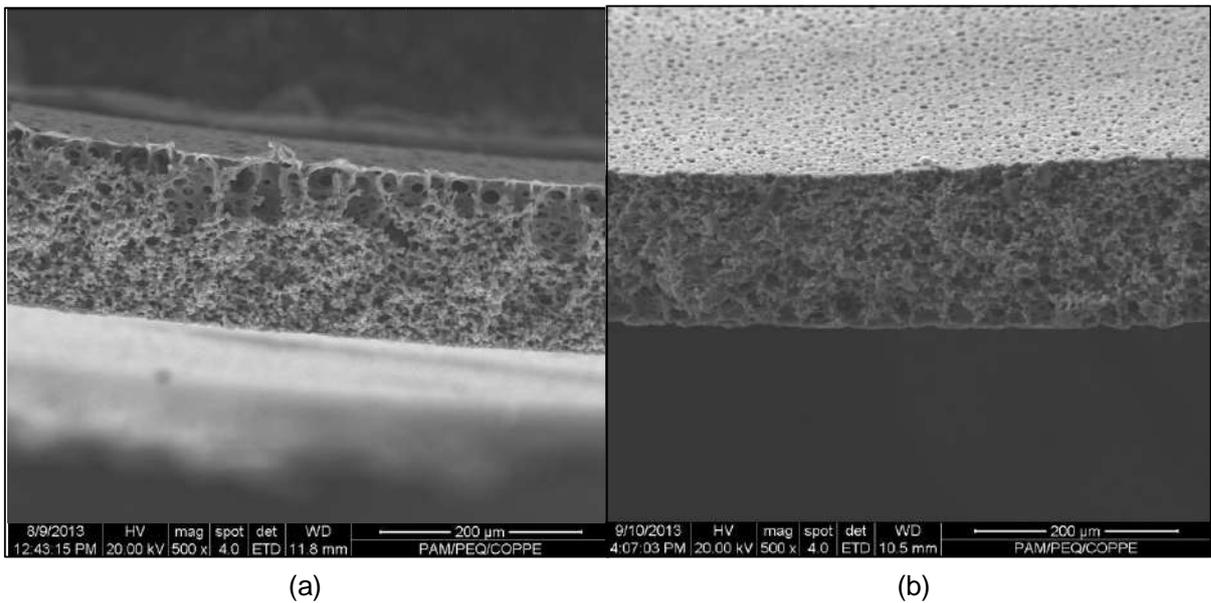
Esse fato deve-se à menor concentração de polímero na solução polimérica, tornando-a menos viscosa, favorecendo a transferência de massa com o banho de precipitação e, conseqüentemente, a precipitação instantânea e a formação dos macroporos.



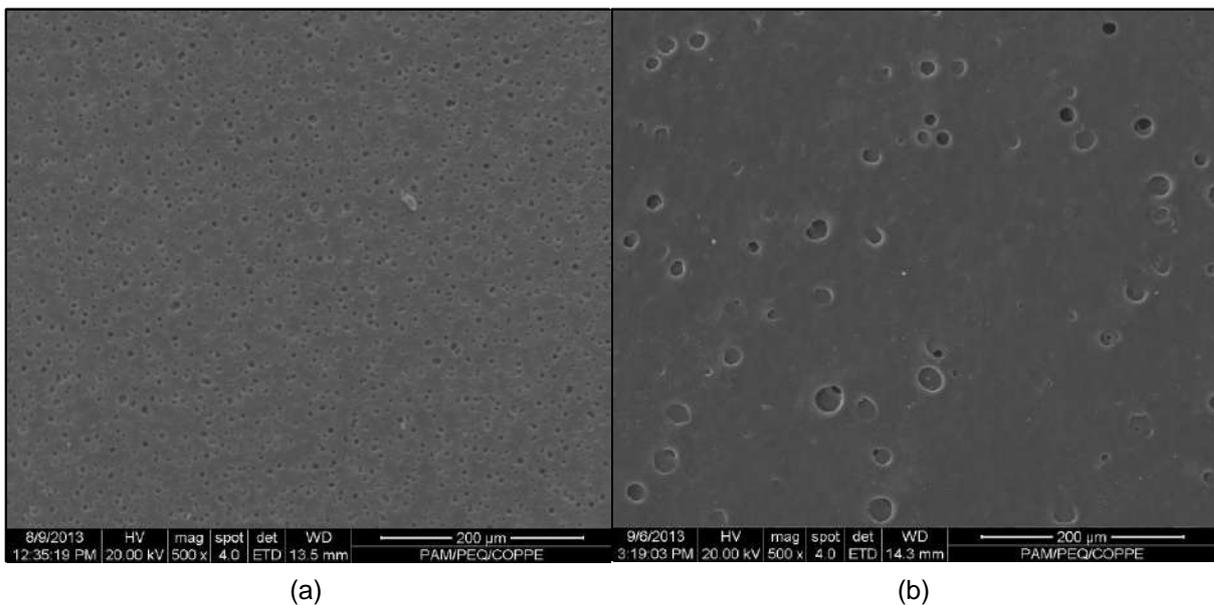
**Figura 4.7. Fotomicrografias da seção transversal de membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 9/9/82 precipitadas em diferentes proporções de banho de precipitação: (a) M 7; (b) M 8.**

As soluções poliméricas de PES/PVP/DMAc (15/7,5/77,5) e banho de precipitação com 80% de DMAc com diferentes tempos de exposição geram membranas com poros interconectados em sua seção transversal. Porém, para o tempo de 100 segundos, a superfície superior possui maior uniformidade na distribuição e tamanho dos poros, enquanto para o tempo de 15 segundos, observam-se alguns poros com maior diâmetro cercados por poros menores.

Estas situações são representadas nas Figura 4.8 e Figura 4.9, respectivamente.



**Figura 4.8. Fotomicrografias da seção transversal de membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 15/7,5/77,5 com diferentes tempos de exposição: (a) M 5; (b) M 6.**



**Figura 4.9. Fotomicrografias da superfície de membranas obtidas a partir da solução PES/PVP/DMAc igual a 15/7,5/77,5 com diferentes tempos de exposição: (a) M 5; (b) M 6.**

As membranas selecionadas foram utilizadas para a impregnação de nanopartículas de prata por filtração de solução contendo as AgNps. A comprovação da eficiência da impregnação foi analisada por EDS.

Em todos os casos, a presença de prata foi observada, evidenciando a impregnação de AgNps pelo método utilizado. (Figura 4.10)

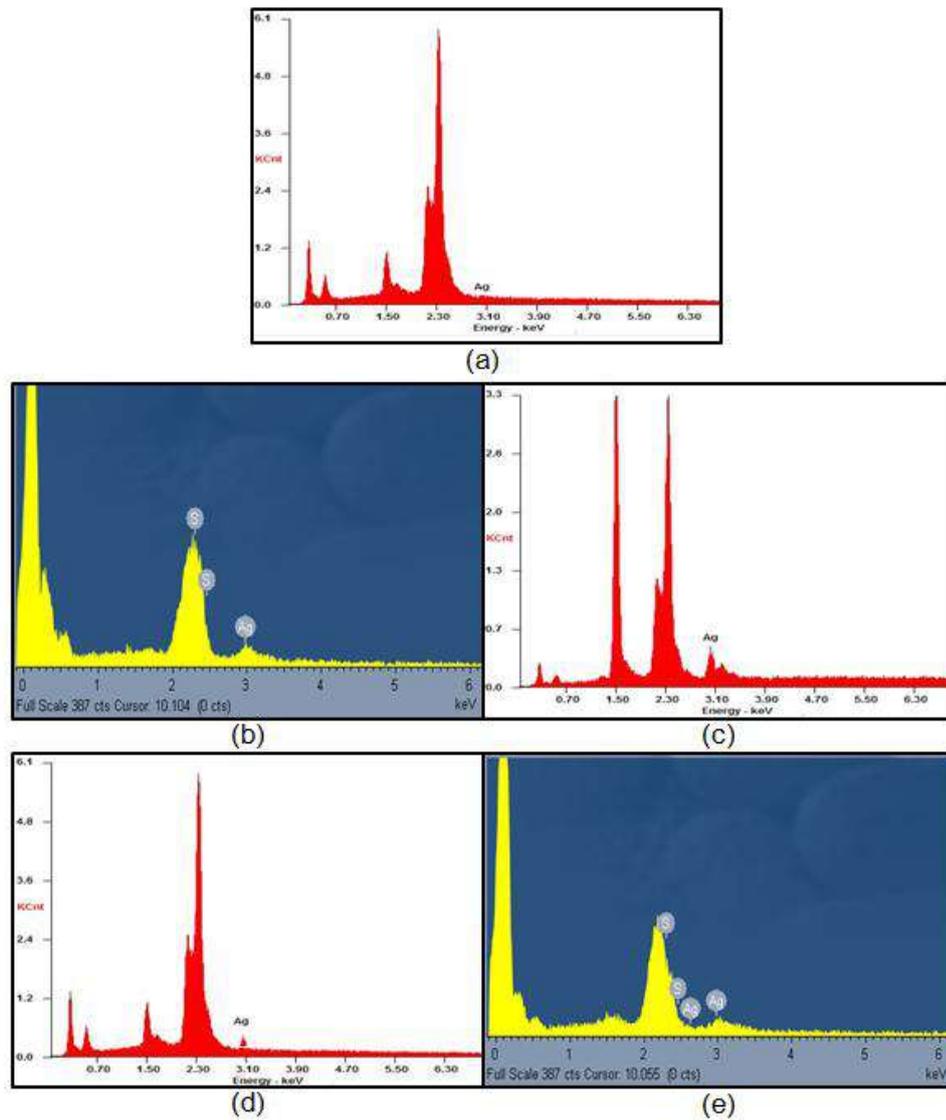


Figura 4.10. Espectros de EDS das membranas: (a) M 1 para comparação; (b) M 1-AgNps; (c) M 3-AgNps; (d) M 5-AgNps; (e) M 8-AgNps.

### 4.3. Permeabilidade Hidráulica

Os testes de microfiltração foram realizados no sistema de bancada indicado na Figura 4.11.

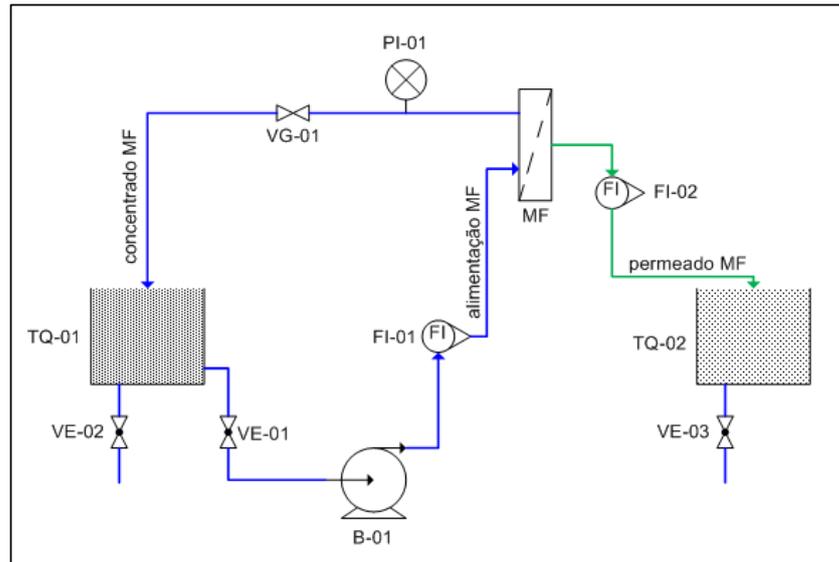


Figura 4.11. Esquema representativo do sistema de microfiltração em bancada.

O fluxo permeado foi calculado para pressões na faixa de 0,5 a 2,0 bar, possibilitando a obtenção da permeabilidade hidráulica de cada membrana.

Estes resultados estão resumidos na Tabela 4.1.

A partir destes resultados, as membranas M 1, M 3, M 5 e M 8 foram selecionadas para a impregnação com AgNps. A membrana M 1 apresenta menor permeabilidade hidráulica, e morfologia característica de membranas de ultrafiltração, enquanto a membrana M 5 apresenta maior porosidade. As membranas M 3 e M 8 possuem valores intermediários de permeabilidade hidráulica.

**Tabela 4.1. Resultados de permeabilidade hidráulica.**

Membrana	Permeabilidade hidráulica (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )
M 1	14,28
M 2	230,74
M 3	371,00
M 4	11.017,00
M 5	3.051,00
M 8	161,99

O aumento da concentração de PES na solução e de DMAc no banho de precipitação causou a redução da formação de macrovazios e o surgimento de poros interconectados, conforme observado nas fotomicrografias apresentadas no item anterior. Estas condições favorecem o aumento da permeabilidade hidráulica, como observado para as membranas M 1, M 2, M 3 e M 4.

#### **4.4. Espectrofotometria no UV-visível**

O espectro de absorção no UV-visível da solução contendo AgNps indica maiores valores de absorbância máxima entre 280-300nm, conforme é visto na Figura 4.12.

A formação deste pico de absorção é decorrente de oscilações coletivas dos elétrons da banda de condução dos átomos constituintes das nanopartículas, induzidas pela luz incidente (CHAGAS, 2010).

O espectro de absorção na região do visível é característico para as nanopartículas metálicas e não é verificado para seus átomos individuais e aglomerados metálicos (ELIAS, 2012).

De acordo com a Teoria de Mie, as AgNps esféricas, forma mais estável, apresentam bandas de absorção em torno de 300-450nm.

O comprimento de onda ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) associado ao máximo de absorção depende do tamanho médio das nanopartículas. As menores nanopartículas tendem a ter o  $\lambda_{\text{máx}}$  deslocado para a região do ultravioleta, enquanto um aumento do tamanho médio é seguido por um deslocamento para a região do infravermelho (GUINGAB, LAULY, et al., 2007).

Diante disso, pode-se inferir que as AgNps produzidas neste trabalho apresentaram formato esférico, já que a banda de absorção encontra-se deslocada para a região do ultravioleta.

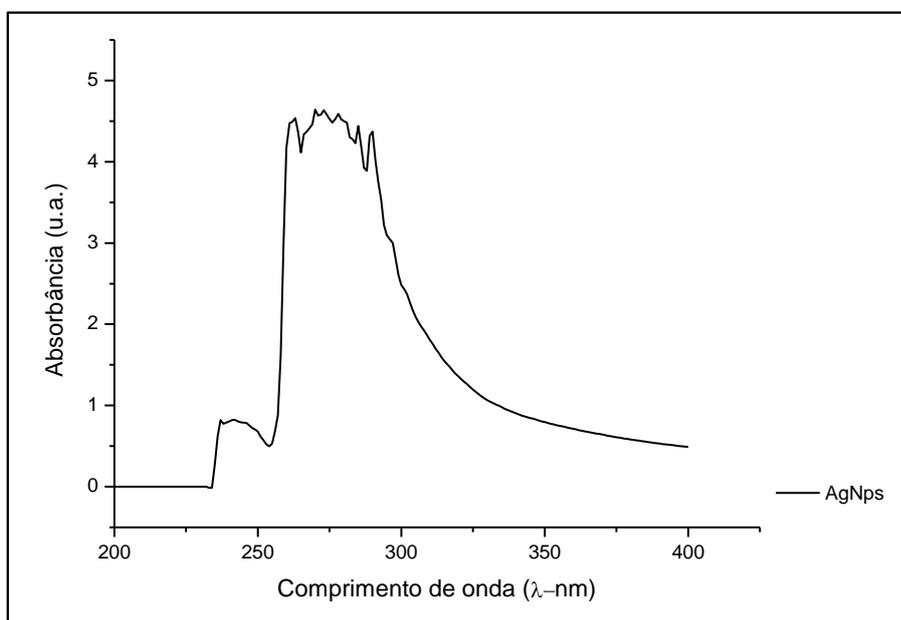
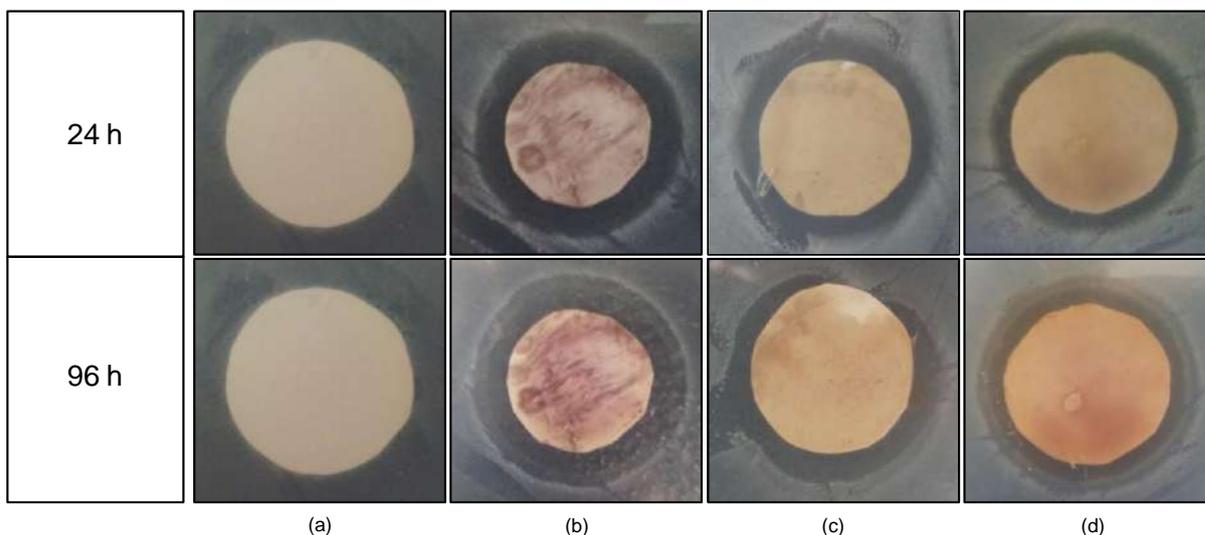


Figura 4.12. Espectro no UV-Visível da solução contendo AgNps.

#### 4.5. Teste do Halo de Inibição

Para avaliar o potencial bactericida das AgNps realizou-se o teste de halo de inibição. Neste ensaio, a membrana é imersa em meio que favorece o crescimento microbiano. Quando há surgimento de uma região ao redor da membrana sem que haja crescimento (halo), considera-se que o material tem características biocidas. O diâmetro da zona de inibição provocada por cada biocida varia de acordo com a espécie microbiana estudada. No caso do estudo de Basri et. al. (2010), há formação do halo com 8,2% para a bactéria *Staphylococcus aureus*.

A avaliação da formação do halo de inibição foi realizada após 24 e 96h, e as imagens são apresentadas na Figura 4.13.



**Figura 4.13. Fotografias do halo de inibição das membranas: (a) M 1; (b) M 1-AgNps; (c) M 5-AgNps; (d) M 8-AgNps.**

Nas fotografias da Figura 4.13, verifica-se a presença do halo em todas as membranas que contém AgNps, confirmando a característica biocida do material. Apenas para a membrana M 1, sem nanopartículas, houve ausência do halo de inibição. Para as demais membranas, houve variação no tamanho deste halo, como é indicado na Tabela 4.2.

A propriedade bactericida das AgNps possibilita utilizar membranas de microfiltração com maiores tamanho de poros e permeabilidade.

**Tabela 4.2. Valores de formação do halo de inibição do crescimento microbiano.**

Membrana	24 h	96 h
	% formação do halo	% formação do halo
M 1	0%	0%
M 1-AgNps	30,45%	31,56%
M 5-AgNps	19,23%	24,81%
M 8-AgNps	21,32%	25,57%

As membranas M 1-AgNps e M 8-AgNps apresentaram os maiores valores para o halo de inibição. Diante disso, essas membranas foram selecionadas para os testes de contagem de bactérias no permeado.

#### **4.6. Contagem de Bactérias pelo Método de Colilert**

Para avaliar a eficiência na retenção bacteriana das membranas desenvolvidas e selecionadas, realizou-se ensaios de permeação com soluções com contaminação microbiológica. A avaliação da presença de micro-organismos no permeado possibilita avaliar a eficiência da membrana impregnada com AgNps. A contagem de bactérias foi realizada pela metodologia de Colilert.

Os resultados obtidos são descritos na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3. Contagem de bactérias no permeado das membranas M 1, M 1-AgNps, M 8, M 8-AgNps.**

Amostra/Permeado	Coliformes totais (NMP/100mL)*	LRV**	Rejeição (%)
Amostra bruta-alimentação	$1,87 \times 10^5$	-	-
M 1	$1,79 \times 10^2$	3,02	99,9
M 1-AgNps	3,00	4,80	99,999
M 8	$1,87 \times 10^2$	3,00	99,9
M 8-AgNps	1,00	5,27	99,999

\*NMP: número mais provável/100mL

\*\*LRV: valor de redução de log

Pode-se observar uma significativa redução na presença de coliformes totais após a filtração nas membranas contendo AgNps. Em comparação com a alimentação, há rejeição de 99,9% para as membranas M 1 e M 8. No entanto, para as membranas contendo AgNps, (M 1-AgNps e M 8-AgNps) este valor alcança 99,999%, comprovando a eficácia das nanopartículas como agente bactericida.

Os valores de LRV para as membranas contendo AgNps encontram-se condizentes com o requerimento para o tratamento de águas municipais, em que necessita-se de valores entre 4 e 5 (BAKER, 2004).

#### **4.7. Análise Econômica Preliminar**

Para definir a capacidade produtiva, porção do mercado atendida e outras premissas do projeto, considerou-se o volume de bebidas em 2013 (30 bilhões de litros de bebidas), e conseqüentemente, o volume de água necessária para essa produção (45 bilhões de litros de água).

A Tabela 4.4 indica a distribuição do volume de água a ser tratada ao longo dos 5 anos considerados para a vida útil do projeto e a área de membrana necessária para

atender a esta demanda, considerando-se a membrana M 5 que obteve permeabilidade hidráulica em torno de  $3.000 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ .

O detalhamento destes cálculos encontra-se na Tabela 1 do Anexo.

**Tabela 4.4. Informações sobre a fatia do mercado, volume de água e área de membrana.**

Anos	Fatia do mercado de bebidas (%)	Volume de água a ser tratada ( $\text{m}^3$ )	Área de membrana necessária ( $\text{m}^2/\text{ano}$ )
Ano 1	3%	1.353.876	2.615
Ano 2	7%	3.159.044	6.103
Ano 3	12%	5.415.504	10.462
Ano 4	16%	7.220.673	13.969
Ano 5	20%	9.025.841	17.437

Com esses dados, e a planta do projeto de uma empresa produtora de membranas de microfiltração contendo nanopartículas de prata, foi possível calcular os parâmetros necessários à análise econômica.

O desenho esquemático da planta de operação encontra-se na Figura 4.14.

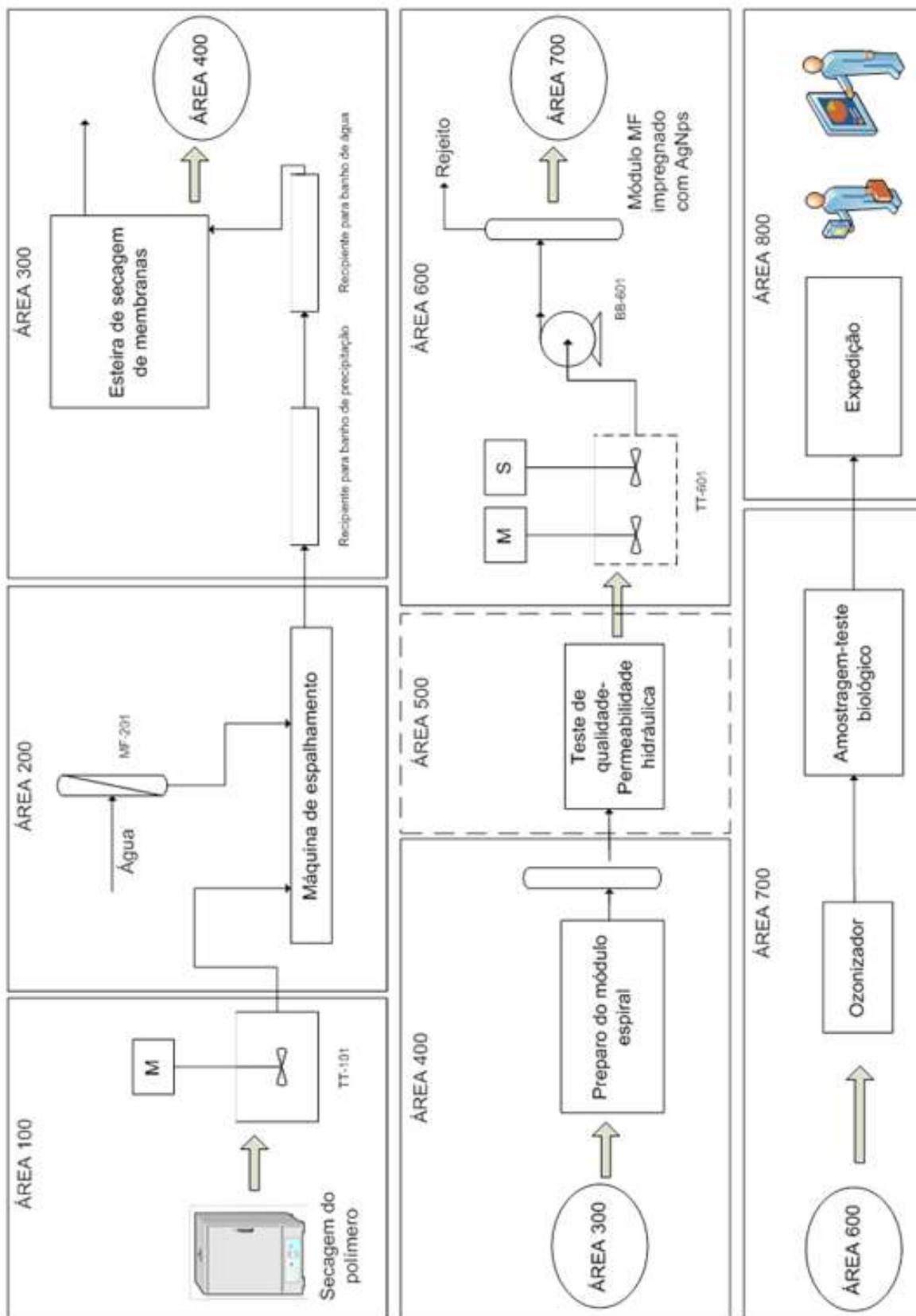


Figura 4.14. Desenho esquemático da planta de operação produtora de membranas.

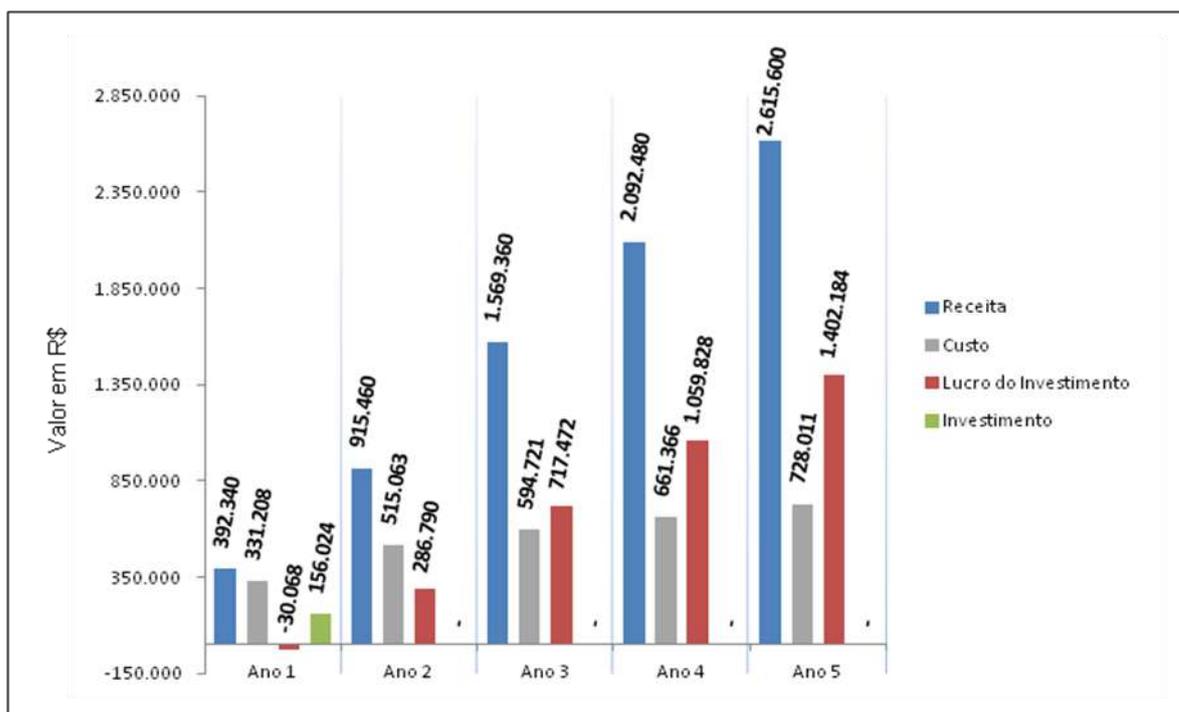
A planta de operação é dividida em áreas de acordo com as funções desenvolvidas:

- Área 100: armazenamento da matéria-prima e preparo de soluções poliméricas;
- Área 200: preparo das membranas poliméricas;
- Área 300: secagem das membranas poliméricas;
- Área 400: preparo do módulo permeador;
- Área 500: controle de qualidade;
- Área 600: impregnação de AgNps no módulo permeador;
- Área 700: condicionamento anti-microbiano e amostragem;
- Área 800: expedição.

Os resultados também foram divididos em etapas: investimentos, custos, lucros e análise de sensibilidade.

A descrição detalhada das etapas de valores de compra de equipamentos, cálculo dos investimentos, custos de mão-de-obra, custos anuais e dos lucros anuais do projeto, encontra-se nas Tabela 2, Tabela 3, Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 do Anexo, respectivamente.

A Figura 4.15 indica a variação anual no valor da receita, do custo, do lucro do empreendimento e no investimento para o preço de venda de 150,00 R\$/m<sup>2</sup>.



**Figura 4.15. Variação anual no valor da receita, no custo, no lucro do empreendimento e no investimento.**

O investimento total foi de R\$156.024,26, sendo relativamente baixo em comparação a outras indústrias químicas pelo fato desta não exigir grande infraestrutura de equipamentos e unidades auxiliares.

Em relação ao custo total, há um aumento ao longo do período considerado, devido, principalmente, ao aumento no custo de matérias-primas e utilidades, já que há aumento na capacidade produtiva.

No primeiro ano, o lucro é negativo devido ao fato do custo e da receita terem valores muito próximos, já que a produção ainda é pequena, representando uma menor receita.

A análise de sensibilidade da viabilidade do projeto foi realizada em relação ao preço da área de membrana, já que há grande diversidade de preços no mercado.

Analisando a variação do valor de VPL com a taxa de desconto para o preço de R\$150,00/m<sup>2</sup>, na Figura 4.16, observa-se o valor de 148% para a TIR. Como este valor é superior à TMA de 17%, considera-se o projeto economicamente viável.

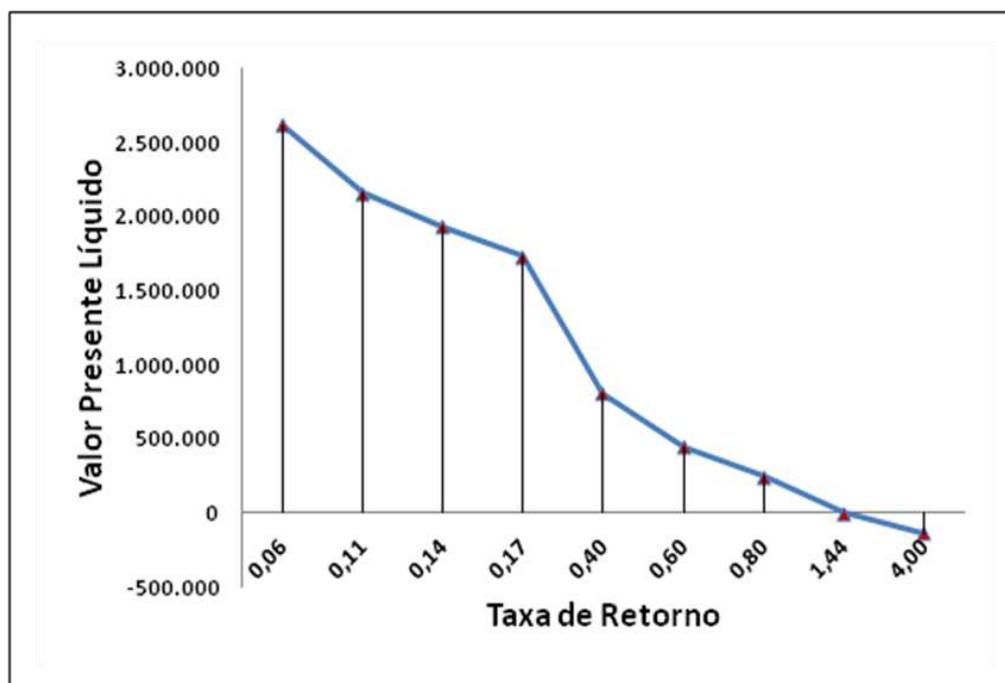


Figura 4.16. Efeito da taxa de retorno no valor do VPL.

À medida que o preço da membrana diminui, a TIR também reduz, conforme evidenciado na Tabela 4.5.

Observa-se que o preço mínimo deve ser em torno de 67,00 R\$/m<sup>2</sup>, pois com isso, a TIR se iguala à TMA. Abaixo deste preço, o projeto deixaria de ser economicamente viável.

Tabela 4.5. Efeito do preço da área da membrana sobre a TIR.

Preço (R\$/m <sup>2</sup> )	TIR
65,00	0,13
67,00	0,17
70,00	0,24
100,00	0,76
150,00	1,48

A Figura 4.17 demonstra a variação do lucro do empreendimento em função do preço da área da membrana, variado entre 50,00 e 250,00 R\$/m<sup>2</sup>. Este resultado confirma a conclusão que o preço mínimo deve ser em torno de 67,00 R\$/m<sup>2</sup>, valor que torna o lucro do empreendimento positivo.



Figura 4.17. Variação do lucro do empreendimento em função do preço da área da membrana.

## 5. CONCLUSÕES

A análise morfológica das membranas sintetizadas pela técnica de imersão-precipitação indica que o aumento da concentração de polímero na solução polimérica e de solvente no banho de precipitação, reduz a velocidade de precipitação, favorecendo a estrutura de poros interconectados na seção transversal e maior porosidade na superfície superior das membranas. Como consequência destes fatores, há aumento da permeabilidade hidráulica.

O método de síntese das AgNps mostrou-se eficiente, já que estas apresentam  $\lambda_{\text{máx}}$  deslocado para região do ultravioleta, comprovando o pequeno tamanho das AgNps, que favorecem a ação bactericida. Além disso, a incorporação destas nas membranas poliméricas foi confirmada pelos espectros de EDS.

A ação bactericida das AgNps foi ratificada pelo teste do halo de inibição, que apresentou extensão com cerca de 25 a 30% do diâmetro das membranas. A eficácia biocida das membranas com AgNps para a esterilização de água foi também comprovada nos testes de permeação, utilizando solução com contaminação microbiológica, observando-se retenção de 99,999% das bactérias. Estes resultados são superiores aos encontrados na literatura, demonstrando que a presença das nanopartículas evita a contaminação do permeado.

A análise econômica indicou a viabilidade para a produção e comercialização destas membranas para o tratamento de água na indústria de bebidas. Por exemplo, considerando o preço de venda da membrana como R\$ 150 / m<sup>2</sup>, observou-se uma taxa interna de retorno de 148%, demonstrando a viabilidade do empreendimento.

## 6. BIBLIOGRAFIA

AKATU. **Akatu-Consumo Consciente para um futuro sustentável**, 2011. Disponível em: <<http://www.akatu.org.br/>>. Acesso em: 03 março 2014.

ANSARI, M. et al. Evaluation of antibacterial activity of silver nanoparticles against MSSA and MRSA on isolates from skin infections. **Biology and Medicine**, v. 3, p. 141-146, 2011.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2ª. ed. Califórnia: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BARBOSA, I. L. (2009). **Avaliação de processos de separação por membranas para geração de águas de reúso em um centro comercial**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BASRI, H. et al. Silver-filled polyethersulfone membranes for antibacterial applications - Effect of PVP and TAP addition on silver dispersion. **Desalination**, v. 261, p. 264-271, 2010.

BCC RESEARCH. **BCC Research**, 2006. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology/MST030B.html>>. Acesso em: 23 janeiro 2014.

BCC RESEARCH. **BCC Research**, 2011. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/nanotechnology-water-treatment-nan051a.html>>. Acesso em: 3 março 2014.

BCC RESEARCH. **BCC Research**, 2013. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology/membrane-microfiltration-mst028e.html>>. Acesso em: 23 Janeiro 2014.

BERTOLDO, L. C. (2005). **Desenvolvimento de membranas de fibras ocas para ultrafiltração e nanofiltração utilizando imersão em banho duplo de precipitação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

BRASIL. (1997). **Diário Oficial da União**. Art. 15 nº.2314/1997.

BRASIL. (8 de Janeiro de 1997). **Casa Civil**. Lei nº 9.433.

Brasil. (17 de Julho de 2000). **Casa civil**. Lei nº 9.984 .

BRASIL. (29 de dezembro de 2000). **Ministério da Saúde**. Portaria nº. 1469 .

CABRAL, L. M. (1994). **Estudo Morfológico de Membranas Sintetizadas a Partir da Mistura Poli(etersulfona)/Poli(vinilpirrolidona)**. Tese (Doutorado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.

CARVALHO, J. E. **Nanomundo - um universo de descobertas em nanotecnologia**. [S.l.]: Senai-SP Editora, 2012.

CARVALHO, R. B. (2001). **Membranas Anisotrópicas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pelo Processamento Simultâneo de Duas Soluções Poliméricas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

CASTILHO, L. R. et al. Economic analysis of lipase production by *Penicillium restrictum* in solid-state and submerged fermentations. **Biochemical Engineering Journal**, v. 4, p. 239-247, 2000.

CHAGAS, M. A. (2010). **Novas rotas de preparação de materiais termoluminescentes à base de  $\text{CaSO}_4$  com incorporação de terras raras**. Tese (Doutorado em Ciências na área de Física – Núcleo de Pós-Graduação em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil, 2010.

CLEMENTE, A. **Projetos empresariais e públicos**. 3ª. ed. [S.l.]: Atlas, 2008.

COMPANHIA BRASILEIRA DE BEBIDAS – FILIAL JAGUARIÚNA. **Redução do consumo de água na indústria de bebidas**. Cetesb. Campinas. 2003.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.

CUNHA, F. C. (2013). **Preparo de membranas compostas na forma de fibra oca por precipitação simultânea de soluções poliméricas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DIFANTE, J. S.; SILVA, R. F. Conservação de água no sistema de produção em indústria de refrigerantes. **Disc. Scientia**, S. Maria, v. 8, p. 39-54, 2007. ISSN 1.

DI LUCCIO, M. (2001). **Produção de etanol e frutose em biorreator integrado a processos com membranas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

ELIAS, W. C. (2012). **Estudos metodológicos de nanopartículas catalíticas de Ag-PVP a partir da análise multivariada, aplicadas à catálise de redução de compostos nitroaromáticos**. Dissertação (Mestrado em Química – Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

FEMSA E COCA-COLA. **Agenda sustentável**, 2007. Disponível em: <[www.agendasustentavel.com.br](http://www.agendasustentavel.com.br)>. Acesso em: 17 dezembro 2013.

FENG, Q. L. et al. A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. **J. Biomed. Mat. Res.**, v. 52, p. 662-668, 2000.

FERREIRA, A. M.; HABERT, A. C.; GARCIA, M. E. F; BORGES, C. P. Síntese e caracterização de membranas poliméricas contendo nanopartículas de prata para a separação de olefinas/parafinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2012. **Anais**, Búzios, Rio de Janeiro.

GONSALVES, K. E. et al. Synthesis of nanostructures metals and metal alloys from organometallics. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 206-207, p. 607-630, 2000.

GROOT, W. J.; KRAAYENBRINK, M. R.; LANS, V. D. Ethanol production in an integrated fermentation/membrane system. Process simulations and economics. **Bioprocess Engineering**, v. 8, p. 189-201, 1993.

GROOT, W. J. et al. Ethanol production in an integrated process of fermentation and ethanol recovery by pervaporation. **Bioprocess Engineering**, v. 8, p. 99-111, 1992.

GUINGAB, J. D. et al. Stability of silver colloids as substrate for surface enhanced Raman spectroscopy detection of dipicolinic acid. **Talanta**, v. 74, p. 271-274, 2007.

GUIMARÃES, J. A. (2013). **Desenvolvimento de Membranas para Dessalinização Contendo Biocidas para Redução de Bioincrustação**. Tese (Doutorado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.

HEATON, A. **An introduction to industrial chemistry**. 3<sup>a</sup>. ed. Londres: Blackie academic & professional, 1996.

HIRSCHFELD, H. **Engenharia econômica e análise de custos**. São Paulo: Atlas, 2000.

JAIN, P.; PRADEEP, T. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter. **Biotechnology and bioengineering**, v. 90, p. 59-63, 2005.

LI, N. N. **Advanced Membrane Technology and Applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

LI, Q. et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. **Water Research**, v. 42, p. 4591-4602, 2008.

LIMA, A. C. S.; AFONSO, J. C. A. A Química do Refrigerante. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 31, Agosto 2009.

MARAMBIO-JONES, C.; HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. **J. Nanopart. Res.**, v. 12, p. 1531-1551, 2010.

MARTINS, E. **Contabilidade de Custos**. 9<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Atlas, 2003.

MATSUMURA, Y. et al. Mode of Bactericidal Action of Silver Zeolite and Its Comparison with. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, p. 4278-4281, 2003.

MDLULI, P. et al. Selective adsorption of PVP on the surface of silver nanoparticles: A molecular dynamics study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1004, p. 131-137, 2011.

MORITZ, M.; MORITZ, M. G. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 596-613, 2013.

MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2346-2353, 2005.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: Springer, 1996.

MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annu. Rev. Mater. Sci**, v. 30, p. 545-610, 2000.

NOBLE, R. D.; STERN, A. S. **Membrane Separations Technology: principles and applications**. 3<sup>a</sup>. ed. Amsterdam: Elsevier Science B. V., v. 2, 2003.

PEREDA, M. et al. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potencial antimicrobial activity. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1372-1381, 2011.

PHONG, N. T. P.; THANH, N. V. K.; PHUONG, P. H. Fabrication of antibacterial water filter by coating silver nanoparticles on flexible polyurethane foams. **Journal of Physiscs**, v. 187, p. 1-8, 2009.

PORTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. Nova Jersey: Noyes Publications, 1990.

PYXIS CONSUMO - IBOPE INTELIGÊNCIA, 2012. Disponível em: <<http://www.pyxisconsumo.com.br/>>. Acesso em: 3 março 2014.

RECEITA FEDERAL. **Receita Federal**, 2014. Disponível em: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/PessoaJuridica/Bebidas/SistContrProdSicobe.htm>>. Acesso em: 1º março 2014.

REUVERS, A. J.; SMOLDERS, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part 2. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose-acetate-water. **Journal of Membrane Science**, v. 34, p. 67-86, 1987.

RIVAS, C. S. Antibióticos, ayer, hoy e mañana.? **Química Viva**, v. 2, 2006.

ROSS, S. A. **Corporate Finance**. [S.l.]: [s.n.], 1995.

ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? **Chem. Rev.**, v. 102, p. 3757-3778, 2002.

RUDD, D. F.; WATSON, C. C. **Stategy of process engineering**. Nova York: John Wiley and Sons, 1968.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e refrigerantes**. CETESB. São Paulo, p. 44, 47 a 49. 2005.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activies. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, p. 83-96, 2009.

SHEPHERD, A. G. (2000). **Projeto, construção e avaliação de módulos de fibras-ocas para recuperação por pervaporação de aromas de suco de laranja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

SILVA, J. C. (2010). **Desenvolvimento de Processo Integrado Utilizando Processos de Separação por Membrana e Adsorção em Carvão Ativado para o Tratamento de Água Associada à Produção de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Programa de Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 177-182, 2004.

TAUROZZI, J. S. et al. Effect of filler incorporation route on the properties of polysulfone–silver nanocomposite membranes of different porosities. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 58-68, 2008.

TECNOFILTER. **Tecnofilter**, 2014. Disponível em: <[http://www.tecnofilter.com.br/tecnologia\\_hf.htm](http://www.tecnofilter.com.br/tecnologia_hf.htm)>. Acesso em: Janeiro 2014.

TIMMERHAUS, K. D.; PETERS, M. S. **Plant design and economics for chemical engineers**. 5<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1989.

WHO. (2004). Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva, Suíça.

YOKSAN, R.; CHIRACHANCHAI, S. Silver nanoparticle-loaded chitosan–starch based films: Fabrication and evaluation of tensile, barrier and antimicrobial properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 30, p. 891-897, 2010.

ZHANG, M. et al. Biogenic silver nanoparticles (bio-Ag<sub>0</sub>) decrease biofouling of bio-Ag<sub>0</sub>/PES nanocomposite membranes. **Water Research**, v. 46, p. 2077-2087, 2012.

ZHANG, Z.; ZHAO, B.; HU, L. PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 121, p. 105-110, 1996.

ZHAO, G.; STEVENS, E. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion. **BioMatels**, Memphis, v. 11, p. 27-32, 1998.

ZODROW, K. et al. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. **Water Research**, v. 43, p. 715-723, 2009.

## ANEXO

Tabela 1. Detalhamento dos cálculos de fatia do mercado e área de membrana necessária.

Volume de bebidas produzidas em 2013			30.086.138,46	m <sup>3</sup> /ano
Volume de água necessária para a produção de bebidas em 2013			45.129.207,68	m <sup>3</sup> /ano
Volume de água necessária para a produção de bebidas mensal			3.760.767,31	m <sup>3</sup> /mês

- Pretensão de Mercado
 

Anos	Fatia do mercado atendida	Volume de água necessário	Unidade
Ano 1	3%	112.823,02	m <sup>3</sup> /mês
Ano 2	7%	263.253,71	m <sup>3</sup> /mês
Ano 3	12%	451.292,08	m <sup>3</sup> /mês
Ano 4	16%	601.722,77	m <sup>3</sup> /mês
Ano 5	20%	752.153,46	m <sup>3</sup> /mês

Permeabilidade hidráulica da membrana M 5	2941	L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> .bar <sup>-1</sup>	Pressão de 1,0 bar
Permeabilidade hidráulica da membrana M 5	517,616	m <sup>3</sup> .mês <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> .bar <sup>-1</sup>	Pressão de 1,0 bar

- A área da membrana foi calculada através da razão entre o volume de água necessário e a permeabilidade hidráulica da membrana
 

Area de membrana necessária para 1 mês do ano 1	218,0	m <sup>2</sup>
Area de membrana necessária para 1 mês do ano 2	508,6	m <sup>2</sup>
Area de membrana necessária para 1 mês do ano 3	871,9	m <sup>2</sup>
Area de membrana necessária para 1 mês do ano 4	1162,5	m <sup>2</sup>
Area de membrana necessária para 1 mês do ano 5	1453,1	m <sup>2</sup>

Anos	Fatia do mercado de bebidas (%)	Volume de água a ser tratada (m <sup>3</sup> )	Area de membrana necessária (m <sup>2</sup> /ano)
Ano 1	3%	1.353.876	2.615
Ano 2	7%	3.159.044	6.103
Ano 3	12%	5.415.504	10.462
Ano 4	16%	7.220.673	13.969
Ano 5	20%	9.025.841	17.437

**Tabela 2. Detalhamento dos valores de compra de equipamentos.**

	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Total
Investimento	27.100	-	-	-	-	27.100
<b>Equipamentos</b>						
<b>Estufa</b>	3.000	-	-	-	-	3.000
Custo Imobilizado	3.000,00	-	-	-	-	3.000,00
Quantidade	1	-	-	-	-	1
<b>Agitador mecânico</b>	3.000	-	-	-	-	3.000
Custo Imobilizado	1.500,00	-	-	-	-	1.500,00
Quantidade	2	-	-	-	-	2
<b>Máquina de espalhamento</b>	5.000	-	-	-	-	5.000
Custo Imobilizado	5.000,00	-	-	-	-	5.000,00
Quantidade	1	-	-	-	-	1
<b>Recipiente para banhos-inox</b>	900	-	-	-	-	900
Custo Imobilizado	300,00	-	-	-	-	300,00
Quantidade	3	-	-	-	-	3
<b>Esteira para secagem da membrana</b>	5.000	-	-	-	-	5.000
Custo Imobilizado	5.000,00	-	-	-	-	5.000,00
Quantidade	1	-	-	-	-	1
<b>Bomba</b>	600	-	-	-	-	600
Custo Imobilizado	300,00	-	-	-	-	300,00
Quantidade	2	-	-	-	-	2
<b>Agitador ultrassônico</b>	6.000	-	-	-	-	6.000
Custo Imobilizado	6.000,00	-	-	-	-	6.000,00
Quantidade	1	-	-	-	-	1
<b>Ozonizador</b>	3.000	-	-	-	-	3.000
Custo Imobilizado	3.000,00	-	-	-	-	3.000,00
Quantidade	1	-	-	-	-	1
<b>Tanque de inox</b>	600	-	-	-	-	600
Custo Imobilizado	300,00	-	-	-	-	300,00
Quantidade	2	-	-	-	-	2

**Tabela 3. Valor dos investimentos do projeto.**

Componente	Cálculo	Valor (R\$)
Investimento total ( $I_t$ )	$I_f+I_g+I_p$	156.024
Investimento fixo ( $I_f$ )	$I_d+I_i$	122.796
Investimento direto ( $I_d$ )	ISBL+OSBL	98.237
Compra de equipamentos	$\sum_{equip}$	27.100
ISBL	$f_l*\sum_{equip}$	67.750
OSBL	0,45 ISBL	30.487
Investimento indireto ( $I_i$ )	$0,25 I_d$	24.559
Investimento de giro ( $I_g$ )	$0,15 I_t$	23.403
Investimento de partida ( $I_p$ )	$0,10 I_f$	9.823

Tabela 4. Detalhamento dos custos de mão-de-obra.

	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Total
<b>Custos MOD</b>	<b>108.192</b>	<b>166.260</b>	<b>166.260</b>	<b>166.260</b>	<b>166.260</b>	<b>540.960</b>
<b>Técnico em química</b>	<b>18.000</b>	<b>18.000</b>	<b>18.000</b>	<b>18.000</b>	<b>18.000</b>	<b>90.000</b>
Salário	12.000,00	12.000,00	12.000,00	12.000,00	12.000,00	60.000,00
Encargos	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	30.000
<b>Químico Industrial</b>	<b>78.192</b>	<b>78.192</b>	<b>78.192</b>	<b>78.192</b>	<b>78.192</b>	<b>390.960</b>
Salário	52.128,00	52.128,00	52.128,00	52.128,00	52.128,00	260.640,00
Encargos	26.064	26.064	26.064	26.064	26.064	130.320
<b>Estagiário em química</b>	<b>12.000</b>	<b>12.000</b>	<b>12.000</b>	<b>12.000</b>	<b>12.000</b>	<b>60.000</b>
Salário	12.000,00	12.000,00	12.000,00	12.000,00	12.000,00	60.000,00
Encargos	-	-	-	-	-	-
<b>Analista de Qualidade</b>	<b>-</b>	<b>58.068</b>	<b>58.068</b>	<b>58.068</b>	<b>58.068</b>	<b>232.272</b>
Salário	-	38.712,00	38.712,00	38.712,00	38.712,00	154.848,00
Encargos	-	19.356	19.356	19.356	19.356	77.424
<b>Custos MOI</b>	<b>72.846</b>	<b>116.658</b>	<b>116.658</b>	<b>116.658</b>	<b>116.658</b>	<b>539.478</b>
<b>Analista de marketing</b>	<b>36.000</b>	<b>36.000</b>	<b>36.000</b>	<b>36.000</b>	<b>36.000</b>	<b>180.000</b>
Salário	24.000,00	24.000,00	24.000,00	24.000,00	24.000,00	120.000,00
Encargos	12.000	12.000	12.000	12.000	12.000	60.000
<b>Administrador</b>	<b>36.846</b>	<b>36.846</b>	<b>36.846</b>	<b>36.846</b>	<b>36.846</b>	<b>184.230</b>
Salário	24.564,00	24.564,00	24.564,00	24.564,00	24.564,00	122.820,00
Encargos	12.282	12.282	12.282	12.282	12.282	61.410
<b>Analista de Vendas</b>	<b>-</b>	<b>43.812</b>	<b>43.812</b>	<b>43.812</b>	<b>43.812</b>	<b>175.248</b>
Salário	-	29.208,00	29.208,00	29.208,00	29.208,00	116.832,00
Encargos	-	14.604	14.604	14.604	14.604	58.416

Tabela 5. Valor dos custos anuais do projeto.

Componente	Valor (R\$)-ano 1	Valor (R\$)-ano 2	Valor (R\$)-ano 3	Valor (R\$)-ano 4	Valor (R\$)-ano 5
<b>Custo total (C<sub>t</sub>)</b>	<b>358.609,55</b>	<b>552.613,15</b>	<b>651.091,05</b>	<b>743.820,49</b>	<b>845.043,91</b>
Custos diretos (C <sub>d</sub> )	354.925,64	552.613,15	651.091,05	743.820,49	845.043,91
Custos de matérias-primas (C <sub>mp</sub> )	99.068,00	176.188,00	206.091,00	363.610,00	462.798,00
Custos de utilidades (C <sub>util</sub> )	35.166,00	36.924,00	38.770,00	40.709,00	42.744,00
Custos de suprimento (C <sub>sup</sub> )	736,78	-	-	-	-
Custos de manutenção (C <sub>manut</sub> )	2.710,00	-	-	-	-
Custo de mão-de-obra (C <sub>mo</sub> )	181.038,00	282.918,00	282.918,00	282.918,00	282.918,00
Custos de administração (C <sub>adm</sub> )	36.207,60	56.583,60	56.583,60	56.583,60	56.583,60
Custos fixos (C <sub>f</sub> )	3.683,91	-	-	-	-

Tabela 6. Valor dos lucros anuais do projeto.

Componente	Valor (R\$)- ano 1	Valor (R\$)- ano 2	Valor (R\$)- ano 3	Valor (R\$)- ano 4	Valor (R\$)- ano 5
Lucro bruto (LB)	33.730,00	408.620,00	1.079.128,00	1.678.486,00	2.334.234,00
Lucro líquido antes do imposto de renda (LLAIR)	14.083,00	388.972,00	1.059.481,00	1.658.839,00	2.314.586,00
Depreciação (DP)	19.648,00	19.648,00	19.648,00	19.648,00	19.648,00
Lucro líquido depois do imposto de renda (LLDIR)	11.790,00	292.957,00	195.838,00	1.245.357,00	1.737.168,00
Imposto de renda (IR)	2.293,00	96.015,00	263.642,00	413.482,00	577.419,00
Taxa anual de imposto de renda (t)	25%	25%	25%	25%	25%
Lucro líquido descontado o retorno sobre o investimento (LL)	-27.216,00	292.957,00	795.838,00	1.245.357,00	1.737.168,00
Retorno sobre o investimento (RI)			39.006,00		
Taxa de retorno (i)			25%		
Compensação pelo risco (CR)			23.403,64		
Taxa de risco (h)			15%		
Retorno sobre o investimento com risco (RIR)			62.409,71		
Taxa de retorno com risco (im)			40%		
Lucro do empreendimento (LE)	-50.619,56	292.957,13	795.838,44	1.245.357,10	1.737.167,70