

COMUNICADO TÉCNICO

Nº 31, jul/99, p.1-13

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DA EFICIÊNCIA DE FILTRAGEM DE VELAS CERÂMICAS POROSAS MODIFICADAS

Carlucio Roberto Alves¹
Odílio Benedito Garrido Assis²

Introdução

A qualidade da água destinada ao consumo humano é sem dúvida um dos aspectos mais importantes, no que diz respeito à saúde de uma população. Os sistemas públicos de tratamento de águas, de um modo geral, apresentam razoável eficiência e garantem a potabilidade da água diretamente ao consumidor, isenta da maioria dos contaminantes que possa comprometer a saúde com qualquer moléstia de veiculação hídrica. O tratamento da água realizado nestes sistemas tem como base técnicas de sedimentação, filtração e desinfecção em larga escala, as quais nem sempre possibilitam a remoção completa das impurezas, além do que, contaminações adicionais podem vir a ocorrer ao longo da malha de transporte ou mesmo nas instalações hidráulico-sanitárias residenciais.

Na zona rural em particular, a purificação de água tornou-se um problema em maiores proporções, devido não somente da ausência dos dispositivos convencionais de purificação como também das práticas decorrentes da agroindústria. A contaminação oriunda da lixiviação de herbicidas não degradáveis para águas associadas à eliminação direta de resíduos originários de pocilgas e matadouros em afluentes formam uma combinação potencialmente danosa à saúde humana (Hopman et al., 1996; Mallevallee, 1996). A eliminação desses compostos tóxicos, nem sempre são triviais e necessitam de sistemas de filtragem localizados. A construção desses sistemas, contudo, é dispendioso e sua constante manutenção faz com que torne-se inviável ao pequeno produtor rural a sua implementação plena (Gutierrez, 1997).

A recomendação geral portanto, é que a população (rural e urbana) faça uso, sempre que possível, de filtros domésticos, assegurando assim uma limpeza mínima "imediate", "in loco" e barata da água a ser consumida.

¹Pós-Doutorando na Embrapa Instrumentação Agropecuária, Cx. P. 741, 13560-970 - São Carlos, SP.

² Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, 13560-970 - São Carlos, SP.

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.2

O sistema filtrante doméstico mais empregado no Brasil consiste de uma talha cerâmica, na qual geralmente o meio filtrante consiste de um cartucho de porcelana porosa (ou de materiais similares), com uma das extremidades vedada, denominado “vela de Lambreth” ou simplesmente “vela”. Essas velas tem dimensões variadas, podendo apresentar ou não carvão ativado em seu interior, dependendo do fabricante. Através delas a água flui sob a ação de uma pressão exercida por seu próprio peso dentro da talha. Uma vela é composta de mistura de alumina e argila apresentando poros (canais) de dimensões que variam, dependendo do processo de fabricação, de 1 a 20 μm . Embora pequenos, esses canais não interrompem a passagem da totalidade dos contaminantes presentes na água. Compostos químicos, inclusive orgânicos, os agrotóxicos e a maioria das viroses, apresentam dimensões menores que 0,1 μm e podem assim transitar livremente por entre os poros de uma vela (Assis et al, 1999).

Muitas outras partículas embora não sejam danosas por si próprias, podem afetar a qualidade da água indiretamente e agir como veículos de transporte e liberação de outros contaminantes, como bactérias e vírus. Assim, o aspecto visual de uma água não garante sua qualidade. A vela composta com carvão ativado promove a retenção de gosto e odores causados principalmente pelo cloro residual e impurezas orgânicas (aldeídos, terpenos, compostos húmicos, etc.). Velas mais complexas também apresentam prata coloidal, seja em sua superfície ou nas paredes internas e têm sido indicadas como coadjuvante de filtragem com ação bactericida.

Com a preocupação de tornar a capacidade filtrante desses dispositivos mais abrangentes, a Embrapa Instrumentação Agropecuária vem realizando estudos que visam alterações superficiais das velas, associando a propriedade porosa elementos com ações bioativas específicas.

Neste trabalho são apresentados os resultados parciais da alteração de velas comerciais pelo revestimento de SiO_2 seguido de tratamentos de hidrofiliação e do depósito de enzimas. Caracteriza-se as superfícies filtrantes por técnicas microscópica de varredura eletrônica (MEV), e espectroscópicas de energia dispersiva de raios-X (EDX) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) bem como, testes para avaliação da eficiência do sistema de filtragem em fluxo contínuo.

Organofilicidade Superficial

Umas das características que se busca em uma membrana filtrante é sua organofilicidade, que pode ser definido como o grau de afinidade de uma superfície com compostos de origem orgânica. O grau de organofilicidade pode ser alterado tornando-se assim a superfície seletiva à compostos que tenham a atividade bioquímica desejada. Um suporte para se tornar organofílico deve apresentar alto grau de molhabilidade, ou seja, uma grande densidade de cargas negativas na superfície, favorecendo a adsorção de grupos do tipo O-H^+ ou demais moléculas catiônicas (Assis & Alves, 1998). Este incremento na molhabilidade dá-se pelo grau de hidrofiliabilidade, podendo ser conseguido pelo aumento da densidade de átomos de Si na superfície e conseqüente formação de sítios silanóis após tratamento adequado (Cartier, 1998). Este é exatamente o que se almeja neste trabalho, ou seja modificar as características superficiais de um filtro residencial pela introdução de um filme intermediário de SiO_2 permitindo assim o aumento da hidrofiliabilidade e, conseqüentemente da organofilicidade, o que tornará a vela adequada ao depósito biológico.

CT/30, CNPDIA, jul/99, p.3

Modificações Superficiais por Sol-Gel

Para o revestimento vítreo superficial e também das paredes internas dos poros do elemento cerâmico usou-se a técnica *sol-gel*. Embora na composição da vela cerâmica haja Si, esta é insuficiente à uma adesão estável de enzimas por simples adsorção (Alves et al., 1998; Alves & Assis, 1999a). Este importante método de preparação de sílica vítrea permite preparar as mais diferentes composições de vidros com alta pureza e em muitos casos vidros com qualidade superior aos vidros obtidos por técnicas convencionais (Brinker and Scherer, 1990; Zarzycki, 1997).

A obtenção de filmes por *sol-gel* pode ser dividida em três partes gerais: hidrólise, condensação e decomposição térmica. As reações envolvidas no processo *sol-gel*, utilizando um alcóxido metálico como precursor, podem ser expressas por:



Experimentalmente, estas reações correspondem as seguintes etapas, (1) preparação da solução de partida (*sol*), (2) gelificação (*gel*) e (3) tratamento térmico (*densificação*). As ligações entre o revestimento e o substrato podem ser formadas como resultado da eliminação de água durante o aquecimento, onde boa aderência é atribuída à formação de ligações substrato-oxigênio-metal (S-O-M).

A síntese de géis de sílica pode, ser feita de duas maneiras:

a) desestabilização de soluções coloidais ou,

b) hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos.

Embora este último seja um processo um pouco mais caro, ele tem a vantagem de permitir a preparação de polímeros inorgânicos de alta pureza e com larga faixa de propriedades estruturais e texturais, sendo a técnica adotada em nosso trabalho.

O mecanismo de polimerização do gel ocorre em meio aquoso e costuma ser descrito pelos seguintes estágios:

1) polimerização do monômero para formação das partículas primárias;

2) crescimento das partículas e,

3) ligação entre as partículas formando cadeias e em seguida redes tridimensionais.

Vale observar que o termo polimerização está sendo usado aqui no seu sentido mais geral de formação de grandes moléculas. A reação de polimerização é baseada essencialmente na condensação de grupos silanóis



Esta reação ocorre na formação, no crescimento e nas ligações que surgem entre as partículas primárias.

O ácido mono-silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, em soluções aquosas a 25 °C, apresenta-se estável por longos períodos se a concentração na forma SiO_2 é menor que 100 ppm. Para maiores concentrações, o monômero polimeriza por condensação para formar dímeros e espécies moleculares mais complexas (oligômeros) (Davis & Rideal, 1963, Hench & Vasconcelos, 1990).

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.5

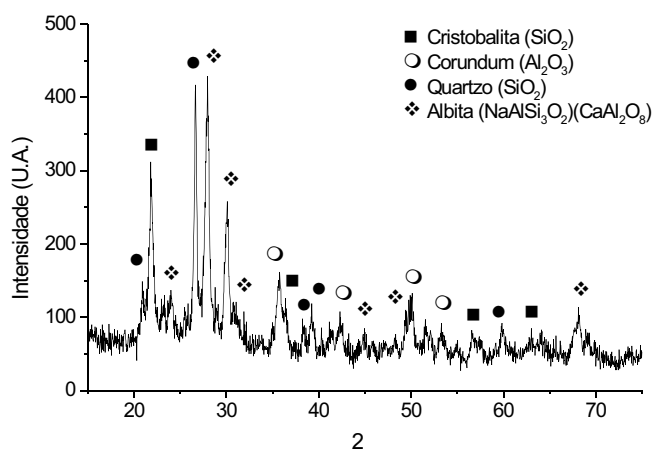
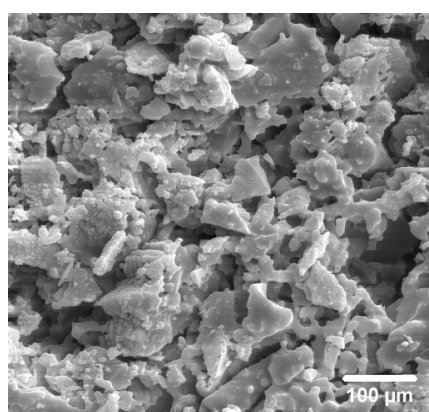
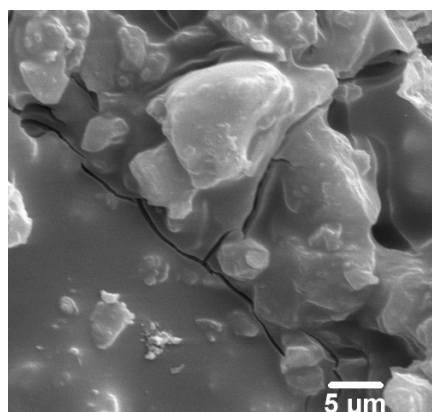


Figura 2 - Difratograma de raios-X de uma vela cerâmica comercial. Os picos identificam as fases que compõem o material. Radiação K Cu.

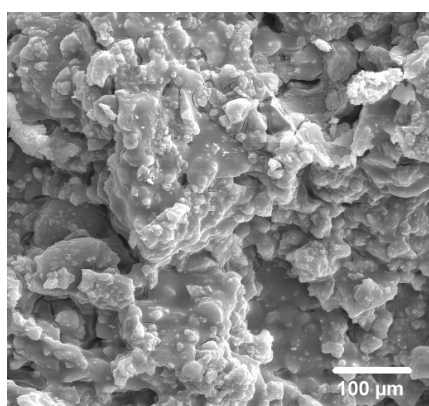
A superfície da vela juntamente com uma posterior densificação do vidro sobre si podem ser observadas na seqüência fotográfica da Figura 3, através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



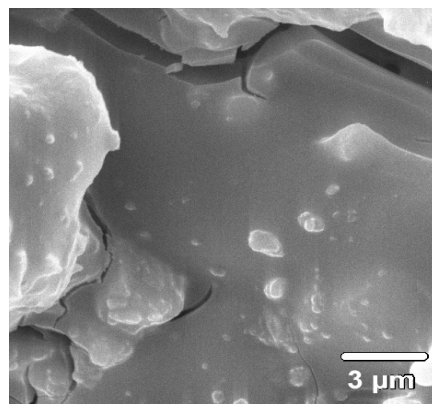
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3. Micrografias MEV da (a) vela anterior e (b) posterior o depósito de SiO_2 . Em região ampliada (c) pode-se notar a presença de trincas na formação vítrea, melhor visualizada no aumento pela imagem (d).

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.4

Na Figura 1 apresentamos um esquema, segundo Ller, (1979) de crescimento das partículas e formação das cadeias à temperatura ambiente para o caso geral de polimerização. Este se aplica a sistemas aquosos contendo sílica em uma forma que poderíamos chamar de solúvel.

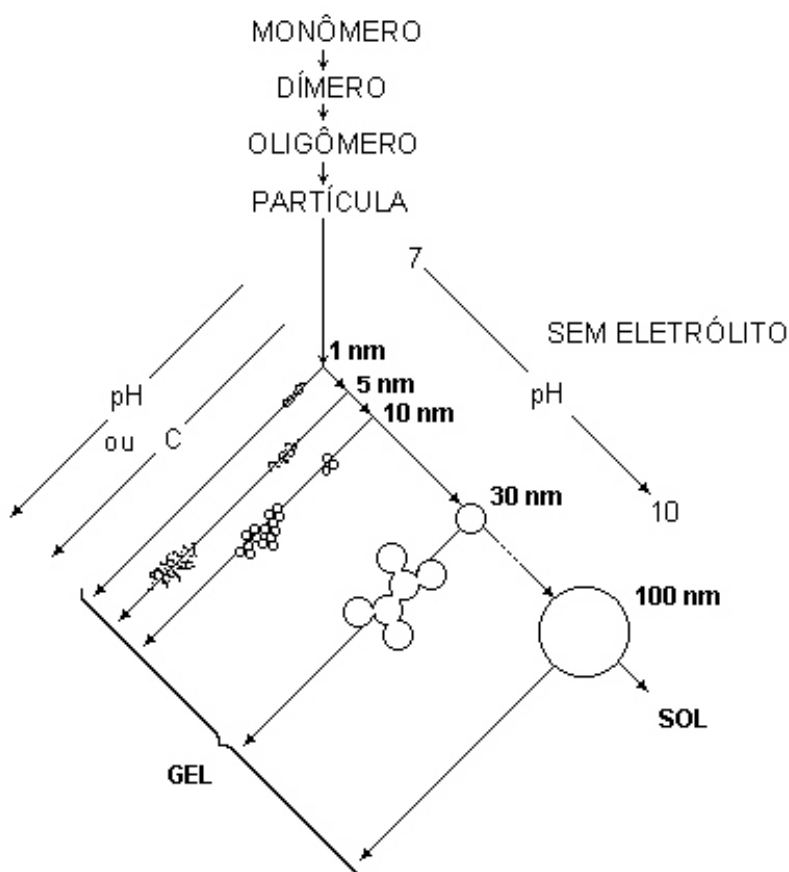


Figura 1. Comportamento de um sol de sílica durante a polimerização, segundo Ller, 1979.

Formação de Filme de Vidro sobre Velas Comerciais

A presente pesquisa tomou como material suporte amostras de velas comerciais, cuja constituição básica está expressa no difratograma da Figura 2. Pouca alteração de composição foi encontrada entre as diversas marcas de velas comercialmente disponíveis.

Os géis foram preparados a partir da diluição do organometálico tetrametoxissilano (TMOS) em metanol. Variações na concentração e, conseqüente, viscosidade do gel fizeram parte desta etapa para o estabelecimento de condições mínimas de fluidez e penetração do precursor por entre os poros da cerâmica. Os suportes consistiam em amostras circulares, limpas e imersas na solução precursora seguido de secagem (15 minutos a 60 °C) e densificação em mufla a 450 °C (1 hora) e 500 °C (1 hora).

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.6

Observou-se que o processo de formação do vidro por sol-gel introduz alterações nas características superficiais da vela quando da densificação vítrea. Em função do ciclo térmico de polimerização, trincas aparecem ao longo do filme, indicando uma estrutura descontínua. Estas características são similares as encontradas em outros sistemas porosos revestidos por filmes de sol-gel de composições similares (Simões et al., 1999). Um aspecto importante, que diz respeito as características físicas das velas modificadas, é que embora a polimerização do SiO_2 altere as condições de rugosidade da superfície, esta não introduz mudanças no caráter de porosidade e permeabilidade do material, ou seja, não é alterada a capacidade de retenção mecânica original da vela (Alves & Assis, 1999a).

Estudos adicionais com energia dispersiva de raios X forneceu informação complementares referente a estequiometria do vidro formado. Na Figura 4 está representado o espectro de EDX (baixa energia) que nos permite identificar a presença do vidro e sua composição final (SiO_2). Detalhes referentes ao acréscimo da densidade de Si na superfície porosa foram melhor investigados e podem ser encontrados nas análises realizadas por Alves & Assis, 1999b).

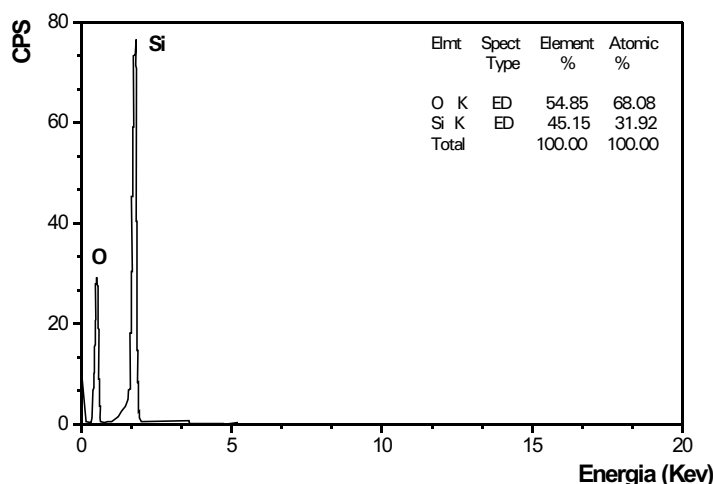


Figura 4. Espectro de EDX após o processo de deposição de sílica.

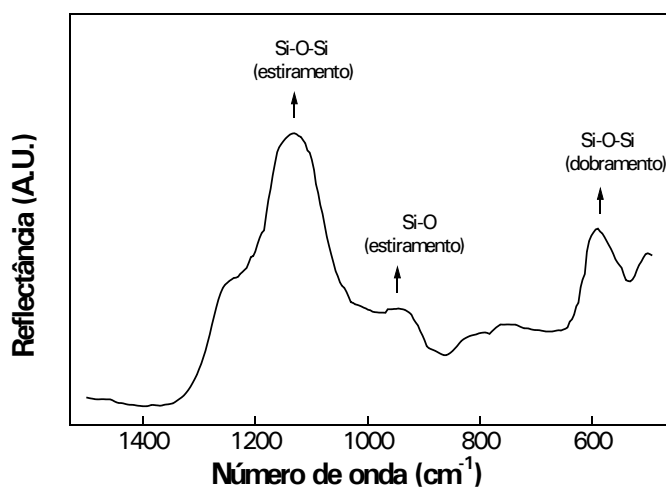


Figura 5. Espectro de reflectância de FTIR do filme de SiO_2 depositado.

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.7

A natureza amorfa do filme de vidro sintetizado foi confirmada pela análise de dados provenientes de FTIR. Na Figura 5 estão representadas bandas de vibrações em 1130, 947 e 590 cm^{-1} (referentes a vibração de estiramento de ligações Si-O-Si) que quando comparadas a dados encontrados na literatura (Pulker, 1987; Everall, 1996) para o filme cristalino é notado um deslocamento das mesmas em decorrência da falta de organização estrutural para o vidro formado.

Funcionalização Química da Superfície e Formação de Filme Enzimático

Alguns modelos de funcionalização de superfícies vítreas são propostos na literatura (Roth & Lenhoff, 1993; Chartier, 1998; Osiro, 1999), nos quais a superfície possui um comportamento ácido, onde os grupos siloxanos são menos polares que os grupos silanóis, conforme Figura 6.

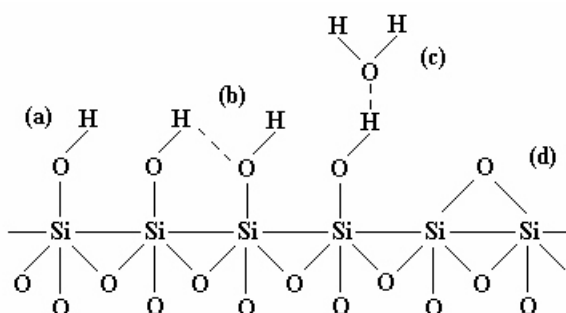


Figura 6. Superfície de vidro hidratado. Grupos silanóis livres (a), grupos silanóis ligados por ligação de hidrogênio (b), grupos silanóis ligados por ligação de hidrogênio à água adsorvida (c) e grupos siloxanos (d).

Em concordância com a Figura 6, o vidro é um silicato que tem como estrutura o SiO_4 , que se apresenta na forma de um tetraedro (com um átomo de silício coordenado com quatro átomos de oxigênio fortemente ligados entre si por ligações covalentes) possibilitando assim, uma adsorção estável de macromoléculas em sua superfície via interações com o Si. Para elevar o número de radicais Si disponíveis na superfície, o material deve sofrer tratamento químico de redução (hidrofilização), que consiste em uma série de banhos em ácidos e básicos aquecidos, segundo procedimento proposto por Kern, 1984 e descrito por Bernardes-Filho et al, 1997. Essa "limpeza" torna os átomos de Si disponíveis na superfície para ligações, ficando a superfície então funcionalizada para receber o depósito de compostos polares.

A molécula polar testada em nosso trabalho foi a enzima lisozima. A lisozima, também conhecida como muramidase, é uma enzima natural, termicamente estável, encontrada no colostro, clara de ovos, e em mucosas e lágrimas humana. A lisozima é caracterizada por múltiplos e complexos grupos estruturais, que apresentam regiões específicas de distribuição de cargas superficiais, definindo partes hidrofóbicas e hidrofílicas, segundo modelo apresentado por Kayushina et al, (1996).

Os filmes de lisozima foram preparados usando-se a técnica de automontagem (*self-assembly*), técnica que vem sendo amplamente usada na Embrapa Instrumentação Agropecuária, que tem como princípio a adsorção espontânea da proteína irreversivelmente (Borato et al, 1997). A deposição da enzima ocorre por ligações covalentes entre o suporte sólido e o adsorvente.

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.8

Na prática, a superfície vítrea funcionalizada é controladamente imersa em solução rica de proteína permitindo a atração eletrostática e a adsorção. Este processo gera a formação de filme protéico contínuo ao longo da superfície e dos poros (Assis et al, 1998a).

A Figura 7 apresenta o espectro de FTIR para a lisozima após o depósito sobre o vidro, onde são observados duas bandas correspondentes as amidas I e II (típicas para proteínas). A amida I (que é a mais intensa banda de absorção) corresponde a região de 1600 a 1700 cm^{-1} (vibração de estiramento dos grupos C=O e C-N). Enquanto a amida II, que corresponde a região de 1550 a 1650 cm^{-1} , resulta da vibração de ligação N-H e de vibração de estiramento de C-N e C-C. Quando comparamos espectros de FTIR para as Figuras 5 e 7, notamos a mudança do perfil para a região de comprimentos de ondas no espectro característico do filme de vidro (região que compreende entre 950 a 1400 cm^{-1}), quando da deposição do filme de lisozima.

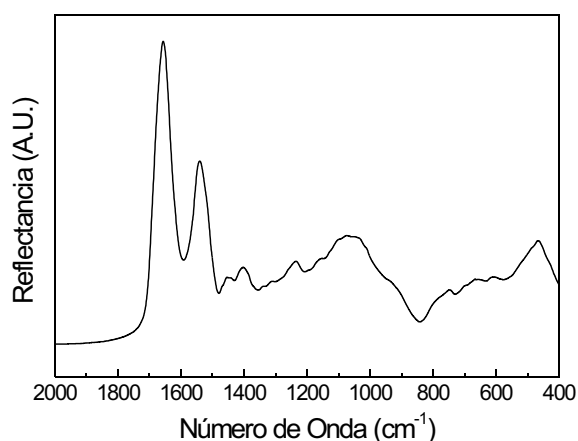


Figura 7. Espectro de FTIR para a lisozima depositada sobre o filme de SiO_2 funcionalizado.

Testes de Filtragem

Os testes de filtragem nas velas com SiO_2 e lisozima depositada foram conduzidos em uma coluna especialmente elaborada para este fim. A coluna é constituída de dois corpos separáveis, que quando em uso, são unidos pelo sistema de rosca, sendo que sua parte superior é constituída de tubo acrílico de 1" de diâmetro (capacidade igual a 50 ml) enquanto sua parte inferior, confeccionada em vidro, é provida de torneira para controle de vazão, conforme desenho esquematizado na Figura 8. A parte onde é posicionada a vela- SiO_2 -lisozima contém dois *orings* de borracha vedante, que obriga todo o adicionado seguir pelos canais existentes na membrana.

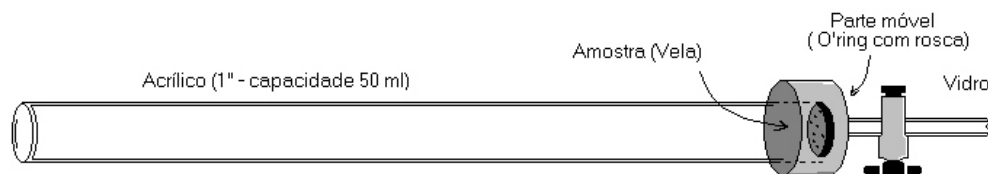


Figura 8. Coluna de filtragem.

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.9

A eficiência de filtragem foi avaliada com base nas diferenças de medidas proporcionais de bactérias coletadas no afluente e efluente, através de medida de densidade óptica no comprimento de onda de 600 nm (região do ultravioleta-visível) sendo os resultados expressos em absorbância. O fluxo de solução contaminada passante inicialmente era de 2 ml min^{-1} e ao final igual a $0,2 \text{ ml min}^{-1}$. Os testes eram, sempre, realizados quando a colônia de *Escherichia coli* JM109 atingia seu crescimento máximo. A preparação do composto rico em bactérias seguiu procedimento descrito na literatura (Sawbrook, et al, 1996; Assis et al, 1998b). Os testes de filtragem foram conduzidos em ambiente estéril, nas seguintes condições comparativas: a) vela sem modificação; b) vela com filme de vidro (sol-gel), na condição hidrofílica e d) vela com filme de vidro (hidrofílica) e com a enzima lisozima depositada. Para as duas primeiras condições os resultados estão na Figura 9. Constata-se que o aumento da concentração de Si na superfície vítrea eleva a eficiência de remoção da bactéria, especialmente em baixas vazões em função do aumento da organofilicidade do material vítreo. Para volumes maiores, a hidrofílicidade em si não é suficiente para uma interação mais eficiente com o contaminante, atingindo valores de filtragem iguais a vela convencional.

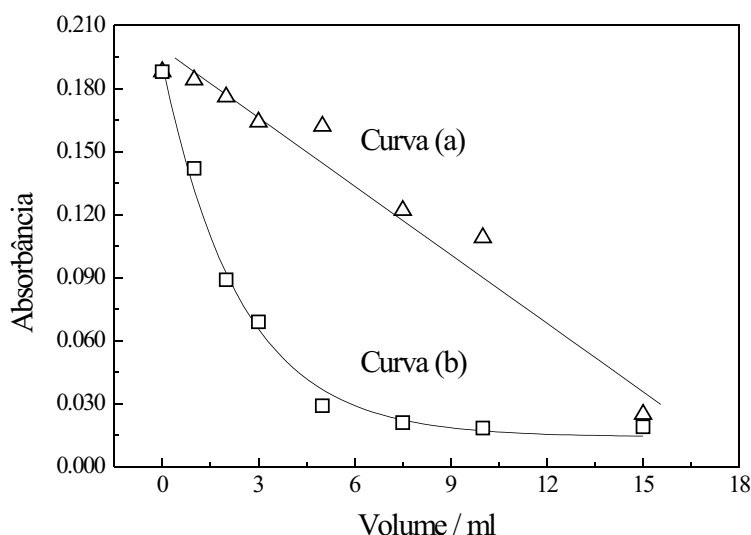


Figura 9. Ensaio de filtragem com vela sem tratamento (a) e revestida com filme de SiO_2 (sol-gel) hidrofílica (b). Para baixos volumes é acentuada a remoção em função do aumento da organofilicidade do filme de vidro. Os valores se igualam para volumes maiores.

Na Figura 10 observa-se o resultado da filtragem para a condição vela- SiO_2 -Lizosima para a passagem de soluções contaminadas com diferentes concentrações (arbitrárias) de bactérias. Um processo comum notado para as concentrações avaliadas é a diminuição abrupta do número de bactérias no efluente com a passagem inicial da solução. Este resultado é interpretado pelo fato de que inicialmente o passante encontra a superfície de lisozima "isenta de impurezas", com atividade máxima causando a destruição do contaminante. Seguidamente ocorre a obstrução superficial, por acumulação do contaminante, o que dificulta a continuidade do processo. Assim com a passagem contínua da solução, a eficiência diminui, podendo ser acompanhada pelo aumento da absorbância para volumes superiores a 5 ml,

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.10

resultado este independente da concentração de bactérias presentes no meio. Poros de membranas obstados por E.Coli são esperados e tem sido reportado por Madaeni et al, 1995.

Além do impedimento físico, há a condição simultânea na qual a proteína perde sua capacidade enzimática em função da saturação dos sítios bioativos, reduzindo igualmente a eficiência biológica do sistema.

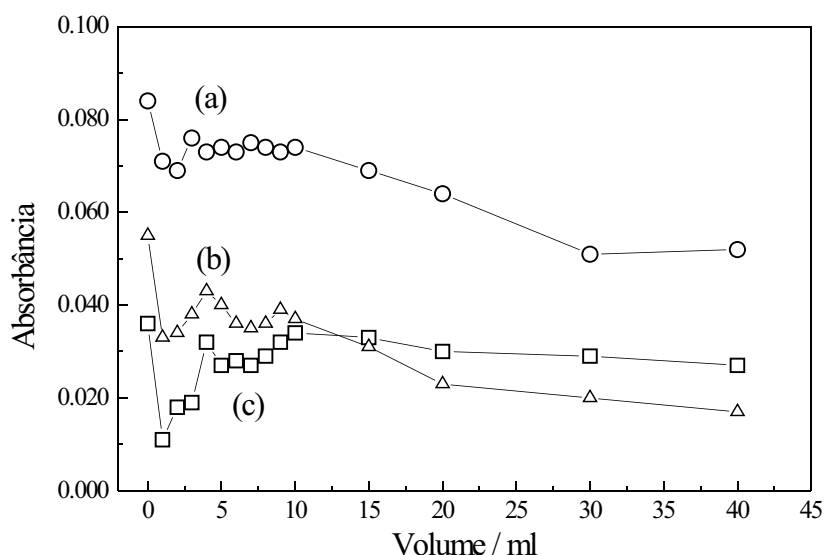


Figura 9. Análise por UV dos efluentes de filtragem Diminuição do número de bactérias existentes no efluente para o sistema vela-SiO₂-lisozima. Concentração de bactérias no afluente decresce da curva (a) para (c). (a < b < c)

Considerações finais

A metodologia adotada para a deposição do filme de SiO₂ sobre vela de filtro via técnica *sol-gel*, embora complexa e não muito barata, é uma técnica eficiente para a vitrificação superficial, produzindo filme vítreo de boa qualidade apropriado para funcionalização. A condição experimental ideal seria a de que a composição das velas comerciais já apresentassem alta concentração de Si, possibilitando assim elevar o grau de organofilicidade diretamente da superfície porosa. Esta característica por si elevaria a eficiência de remoção, com respeito à bactérias desses filtros comerciais, como constatado nos testes realizados.

A formação de filme de lisozima sobre o vidro eleva consideravelmente a eficiência em função da atividade enzimática da proteína, essencialmente no início do processo de filtragem onde a atividade enzimática é máxima. A lisozima tem forte ação antibactericida atuando na hidrólise de componentes das paredes celulares de bactérias. Esta produz também a quebra de ligações beta 1-4 entre N-acetil ácido D-muramico e N-acetil D-glucosamina, o que significa o rompimento das paredes celulares de bactérias gram positivas com Staph and Strep, e de outras viroses neutralizando infecções por microorganismos (Alves et al., 1999).

A caracterização do filme e uma melhor avaliação da eficiência em condições reais, são necessárias e encontra-se em andamento devendo indicar a viabilidade da proposta.

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.11

Referências bibliográficas

ASSIS, O.B.G.; ALVES, C.R.; CRNKOVIC, F.C. Filtros domésticos: o que eles filtram? **Primeira Página**, São Carlos, 30 Maio 1999, pg C2. Artigo de divulgação.

ASSIS, O.B.G.; ALVES, C.R. The increasing of the hydrophilization degree of commercial ceramic filters by SiO₂ Sol-Gel film coating. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 101., April 1999, Indianapolis, IN, Estados Unidos. **Abstract book...** Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1999. p.803.

ALVES, C.R.; ASSIS, O.B.G.; VIEIRA, D.C. Emprego da técnica de sol-gel para incremento da eficiência purificadora de filtros cerâmicos comuns. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, 2., (Cruvinel, P.E. et al. Editores), 2000. **Anais do II SIAGRO**. dez. 1998, São Carlos, SP. p.355-340.

ALVES, C.R.; ASSIS, O.B.G. **Surface modification of ceramic household filtration candles by SIO₂ sol-gel film coatings**. 1999a. Trabalho aceito para publicação em Journal Key Engineering Materials.

ALVES, C.R.; ASSIS, O.B.G. SEM and EDX characterization of sol-gel SiO₂ film on porous ceramic substrate. **Acta Microscopica**, Rio de Janeiro, v.8, Suppl. A, p.319-320, Oct. 1999. Proceedings of the XVII Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis; X Congress of the Brazilian Society for Cell Biology held in Santos-SP, October 13-16, 1999. Resumo.

ASSIS, O.B.G.; BERNARDES-FILHO, R.; COLNAGO, L.A. AFM characterization of self-assembled protein thin film on non-flat substrate. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ELECTRON MICROSCOPY-ICEM-14, 14., ago.-set. 1998, Cancún, Mexico. **Electron microscopy 1998: proceedings ...** Cancún: [s.n.], 1998. v.2, p.851-852.

ASSIS, O.B.G.; VIEIRA, D.C.; CAMPANA FILHO, S.P.; COLNAGO, L.A. - *Avaliação da Ação purificadora de enzimas e de polissacarídeos imobilizados em meio filtrante*. in XII SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÃO. CD-Rom., Sessão E2, Univ. Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Ago. 1998(b), 6p. **Anais do XII SINAFERM**

ALVES, C.R.; ASSIS, O.B.G.; COLNAGO, L.A. **A ação protetora da enzima lisozima presente no corpo humano**. Trabalho aceito para publicação na TECNIA, ETFG, 2000.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, Inc., 1990.

BERNADES-FILHO, R.; OSIRO, D.; COLNAGO, L.A. **Preparação de amostras de DNA em vidro e mica para realização de microscopia de força atômica**. São Carlos: EMBRAPA-CNPDIA, 1997. 4p. (EMBRAPA-CNPDIA. Pesquisa em Andamento n. 20)

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.12

BORATO, C.E.; HERRMANN, P.S.P.; COLNAGO, L.A.; OLIVEIRA JÚNIOR, O.N.; MATTOSO, L.H.C. Using the self-assembly technique for the fabrication of ultra-thin films of a protein. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.14, n.04, p.367-373, Dec. 1997.

CHARTIER, P. La surface du verre: bases scientifiques pour la recherche industrielle. **Verre**, Paris, v.3, n.3, p.5-13, 1997.

DAVIS, J.T.; RIDEAL, E.K. **Interface phenomena**. New York: Academic Press, 1963. p.154-214.

EVERALL, N.; CHALMERS, J.; MILLS, P. Use of polarized resonance raman spectroscopy of polyene probe, and FT-IR dichroism to probe amorphous-phase orientation in uniaxially drawn poly(ethylene). **Applied Spectroscopy**, v.50, p.1229-1237, 1996.

GUTIERREZ, A.S.D. A contribuição do agricultor para o abastecimento de água urbana. **Informações Econômicas**, SO, v.27, n.1, p.5-7, 1997.

HOPMAN, R.; SIERGERS, W.G.; MEERKERK, M.A.; KRUTHOF, J.C. The impact of NOM presence on pesticide removal by adsorption: problems and solutions. In: NATURAL ORGANIC MATTER: INFLUENCE OF NATURAL ORGANIC MATTER CHARACTERISTICS ON DRINKING WATER TREATMENT AND QUALITY, 1996, Poitiers, França. **Proceedings...** Local: Editora, 1996. p.52.1-52.5.

HENCH, L.L.; VASCONCELOS, W.L. Sol-gel science. **Annual Review of Materials Science**, v.20, p.269-298, 1990.

KERN, W. Purifying Si and SiO₂ Surfaces with Hydrogen Peroxide. **Semiconductor International**, v. April, p.94-99, 1984

KAYUSHINA, R.L.; STEPINA, N.D.; BELYAEV, V.V.; YU. I. KHURGIN, YU.I. X-ray reflectivity study of self-assembly of ordered lysozyme films. **Crystallography Reports**, v.41, n.1, p.146, 1996.

LLER, R.K. **The chemistry of silica**. New York: J. Wiley, p.320-321, 1979.

MALLEVIALLE, J. Why is natural organic matter problematic?. In: NATURAL ORGANIC MATTER: INFLUENCE OF NATURAL ORGANIC MATTER CHARACTERISTICS ON DRINKING WATER TREATMENT AND QUALITY, 1996, Poitiers, França. **Proceedings...** Local: Editora, 1996. P.11-116.

MADAENI, S.S.; FANE, A.G.; GROHMANN, G.S. Virus removal from water and wastewater using membranes. **Journal of Membrane Science**, v.102, p.65-75, 1995.

OSIRO, C.D., **Análise de vírus e bactérias por microscopia de força atômica**. São Carlos: USP-IQSC, [1998]. 93p. Dissertação de Mestrado.

CT/31, CNPDIA, jul/99, p.13

PULKER, H. K. **Coatings on Glass**: Thin film science and technology. Amsterdam, Elsevier, v.6, 3rd edition, 484p, 1987.

ROTH, B.C.M.; LENHOFF, A.M. Electrostatic and Van de Waals contributions to protein adsorption: computation of equilibrium constants. **Langmuir**, v.9, p.962-972, 1993.

SIMÕES, M.; AVACA, L.A.; ASSIS, O.B.G. Evaluation of the structure and passivation features of sol-gel films deposited onto sintered stainless steels. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE PASSIVITY OF METALS AND SEMICONDUCTORS, 8., May 1999, Alberta, Canadá. **Proceedings...** No prelo

SAWBROOK, J.; FRITSCH, E.F.; MANIATIS, T. In: **Molecular cloning**: a laboratory manual. 2.ed. N.York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989. p.A1-A5.

ZARZYCKI, J. Past and present of sol-gel science and technology. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.8, p.17-22, 1997.